

JP2002347338A

Publication Title:

**INK JET RECORDING METHOD AND INK JET RECORDING INK SET
UTILIZING THE SAME**

Abstract:

Abstract of JP 2002347338

(A) **PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ink jet recording ink set and an ink jet recording method, with which a high grade image excellent in dispersion stability and discharge stability, having no bleeding developing to plain paper and recycled paper and having high printing density and excellent color developing properties can be obtained.; **SOLUTION:** By the ink jet recording method including a process for forming an aggregate by bringing an ink composition at least including a coloring agent prepared by covering a coloring material with a polymer having an anionic group, a water-soluble solvent and the water and an ink composition at least including a coloring agent prepared by covering the coloring material with a polymer having a cationic group, the water-soluble solvent and the water into contact with each other on a recording medium, the high grade image having neither bleed nor color bleed nor the like developing to the recording medium such as plain paper, recycled paper or the like and having high printing density and excellent color developing properties can be obtained.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-347338

(P2002-347338A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	チェックコード (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	E 2 C 0 8 6
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	2 H 0 8 6
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 有 請求項の数46 ○ L (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2001-278838 (P2001-278838)	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成13年9月13日 (2001.9.13)	(72) 発明者	宮林 利行 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-280814 (P2000-280814)	(74) 代理人	100099195 弁理士 宮越 典明
(32) 優先日	平成12年9月14日 (2000.9.14)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-83337 (P2001-83337)		
(32) 優先日	平成13年3月22日 (2001.3.22)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法、並びに、それに用いるインクジェット記録用インクセット

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、分散安定性、吐出安定性に優れ、普通紙や再生紙に対しても滲みがなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることのできる、インクジェット記録用インクセットならびにインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

【解決手段】 アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物とを記録媒体上で接触させて凝集体を形成する工程を含んでなるインクジェット記録方法によって、普通紙や再生紙等の記録媒体に対して、滲みやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第1のインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第2のインク組成物とを、記録媒体上で接触させて複集体を形成する工程を含んでなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】 前記アニオン性基を有する重合体が、さらに架橋構造を有する重合体であり、および／または、前記カチオン性基を有する重合体が、さらに架橋構造を有する重合体である、請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】 前記第1のインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子を、および／または、前記第2のインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子をさらに含んでなる、請求項1または請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 前記アニオン性ポリマー微粒子およびカチオン性ポリマー微粒子が、造膜性を有するものである、請求項3に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記アニオン性ポリマー微粒子およびカチオン性ポリマー微粒子のガラス転移点が、30℃以下である、請求項3または請求項4に記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】 前記アニオン性基が、スルホン基、スルホン酸基、ホスホ基、カルボキシル基、カルボニル基、およびこれらの塩からなる群から選択されるものである、請求項1または請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】 前記カチオン性基が、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩からなる群から選択されるものである、請求項1または請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】 前記重合体が、ビニル系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系重合体、含硅素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、エポキシ系樹脂からなる群から選ばれた1種以上を主成分とする、請求項1または請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 前記アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤、または、前記さらに架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤が、色材をアニオン性基および重性基を有する分散剤で水に分散させた後に、重合開始剤の存在下で少なくとも共重性モノマーとともに乳化重合を行うことによって得られたものである、請求項1または請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】 前記カチオン性基を有する重合体で色

材を包含した着色剤、または、前記さらに架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤が、色材をカチオン性基および重性基を有する分散剤で水に分散させた後に、重合開始剤の存在下で少なくとも共重性モノマーとともに乳化重合を行うことによって得られたものである、請求項1または請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項11】 前記重性基が、不飽和炭化水素基である、請求項9または請求項10に記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】 前記不飽和炭化水素基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から1種以上選択される、請求項11に記載のインクジェット記録方法。

【請求項13】 前記重性基を有する分散剤が、重性界面活性剤である、請求項9または請求項10に記載のインクジェット記録方法。

【請求項14】 前記色材が、顔料または油溶性染料である、請求項1または請求項9、10の何れか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】 アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項16】 前記アニオン性基を有する重合体が、さらに架橋構造を有する重合体であり、および／または、前記カチオン性基を有する重合体が、さらに架橋構造を有する重合体である、請求項15に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項17】 前記カラーインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子を、および／または、前記ブラックインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子をさらに含んでなる、請求項15または請求項16に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項18】 前記カラーインク組成物に、アニオン性および／またはノニオン界面活性剤をさらに含んでなる、請求項15～17の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項19】 前記カラーインク組成物に、アセチレングリコール系界面活性剤をさらに含んでなる、請求項15～17の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項20】 前記カラーインク組成物に、グリコールエーテル類をさらに含んでなる、請求項15～17の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項21】 前記カラーインク組成物に、1、2-

アルキレングリコールをさらに含んでなる、請求項15～17の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項22】 前記カラーインク組成物に、アニオン性および/またはノニオン性界面活性剤と、グリコールエーテル類および/または1, 2-アルキレングリコールとをさらに含んでなる、請求項15～17の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項23】 前記カラーインク組成物に、アセチレングリコール系界面活性剤と、グリコールエーテル類および/または1, 2-アルキレングリコールとをさらに含んでなる、請求項15～17の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項24】 カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項25】 前記カチオン性基を有する重合体が、さらに架橋構造を有する重合体であり、および/または、前記アニオン性基を有する重合体が、さらに架橋構造を有する重合体である、請求項24に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項26】 前記カラーインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子を、および/または、前記ブラックインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子をさらに含んでなる、請求項24または請求項25に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項27】 前記カラーインク組成物に、カチオン性および/またはノニオン性界面活性剤をさらに含んでなる、請求項24～26の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項28】 前記カラーインク組成物に、アセチレングリコール系界面活性剤をさらに含んでなる、請求項24～26の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項29】 前記カラーインク組成物に、グリコールエーテル類をさらに含んでなる、請求項24～26の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項30】 前記カラーインク組成物に、1, 2-アルキレングリコールをさらに含んでなる、請求項24～26の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項31】 前記カラーインク組成物に、カチオン性および/またはノニオン性界面活性剤と、グリコールエーテル類および/または1, 2-アルキレングリコールとをさらに含んでなる、請求項24～26の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項32】 前記カラーインク組成物に、アセチレングリコール系界面活性剤とグリコールエーテル類および/または1, 2-アルキレングリコールとをさらに含んでなる、請求項24～26の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項33】 前記カラーインクが、イエローインク、マゼンタインク、シアンインクである、請求項15～32の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項34】 前記カラーインクが、イエローインク、マゼンタインク、ライトマゼンタインク、シアンインク、ライトシアンインクである、請求項15～32の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項35】 前記ブラックインクの表面張力が、45～60 mN/mの範囲であり、前記カラーインクの表面張力が25～45 mN/mの範囲である、請求項15または請求項24に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項36】 前記アニオン性基が、スルホン基、スルホン酸基、ホスホ基、カルボキシ基、カルボニル基、およびこれらの塩からなる群から選択されるものである、請求項15, 16または請求項24, 25の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項37】 前記カチオン性基が、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第四級アンモニウム塩からなる群から選択されるものである、請求項15, 16または請求項24, 25の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項38】 前記重合体が、ビニル系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレン(メタ)アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系重合体、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、エポキシ系樹脂からなる群から選ばれた1種以上を主成分とする、請求項15, 16または請求項24, 25の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項39】 前記アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤、または、前記さらに架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤が、色材をアニオン性基および重合性基を有する分散剤で色材を水に分散させた後に、重合開始剤の存在下で少なくとも共重合性モノマーとともに乳化重合を行うことによって得られたものである、請求項15, 16または請求項24, 25の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項40】 前記カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤、または、前記さらに架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤が、色材をカチオン性基および重合性基を有する分散剤で色材を水に分散させた後に、重合開始剤の存在下で少なくとも共重合性モノマーとともに乳化重合を行うことによって得られたも

のである。請求項15、16または請求項24、25の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項41】 前記重合性基が、不飽和炭化水素基である。請求項39または請求項40に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項42】 前記不飽和炭化水素基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から1種以上選択される。請求項41に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項43】 前記重合性基を有する分散剤が、重合性界面活性剤である。請求項39または請求項40の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項44】 前記アニオン性ポリマー微粒子およびカチオン性ポリマー微粒子が、造膜性を有するものである。請求項17または請求項26に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項45】 前記アニオン性ポリマー微粒子およびカチオン性ポリマー微粒子のガラス転移点が、30℃以下である。請求項17、請求項26、請求項44の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項46】 前記色材が、顔料又は油溶性染料である。請求項15、請求項24、請求項39、請求項40の何れか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方法、並びに、それに用いるインクジェット記録用インクセットに関する。詳しくは普通紙、再生紙、コート紙等のインクジェット記録用専用紙等の記録媒体に対して高品質の印刷画像が得られ、且つ保存安定性に優れるインクジェット記録方法、並びに、それに用いるインクジェット記録用インクセットに関する。特に、本発明は、普通紙、再生紙、印刷用紙、和紙、画用紙、ケント紙等の多孔質記録媒体のみならず、コート紙等のインクジェット記録用専用紙等の記録媒体に対しても優れた定着性を有する高品質の印刷画像が得られるインクジェット記録方法、並びに、それに用いるインクジェット記録用インクセットに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、微細なノズルからインクの小液滴を吐出し飛翔させて、紙等の記録媒体表面に付着させて、文字や図形を形成する印刷方法である。このようなインクジェット記録方式としては、電圧素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、

被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】このようなインクジェット記録に用いられるインクには種々の特性が要求される。例えば、被記録体である紙への印字において、にじみがないこと、乾燥性がよいこと、様々な被記録体表面に均一に印字できること、カラー印字等の多色系の印字において隣り合った色が混じり合わないことなどが要求される。

【0004】インクジェット用記録インクとしては、一般には各種の水溶性染料を水性媒体に溶解させたものが使用されている。また、顔料を水性媒体に分散させたインクが提供されている。顔料を水性媒体に分散させたインクは、水溶性染料を用いたインクに比べて耐水性や耐光性に優れるという特徴を有する。

【0005】その一方で、顔料は、水性インク組成物に用いる場合、分散性安定性が問題となる。この場合、顔料を水性媒体に安定に分散させるために一般的に高分子分散剤や界面活性剤等が分散剤として用いられる。さらに、吐出安定性、分散安定性、印刷濃度、発色性等を高めることを目的に、表面に何らかの処理を施した顔料を用いたインクの提案もなされている。例えば特開平8-319444号公報では顔料粒子の表面を酸化処理したものが、特開平7-94634号公報、特開平8-59715号公報では顔料微粒子をカプセル化したものが、特開平5-339516号公報、特開平8-302227号公報、特開平8-302228号公報、特開平8-81647号公報では、顔料粒子の表面に、ポリマーをグラフト重合したものがそれぞれ提案されている。

【0006】また、上記の提案のほかに、記録媒体における顔料の定着性向上のために、例えば、特開平8-218015号公報では転写法によって室温で皮膜形成性を有する樹脂を被覆した顔料を用いたインクが、特開平9-31360号公報では酸析法によってアニオン基含有有機高分子化合物で被覆した顔料を用いたインクが、特開平9-286939号公報では転写法によってポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンを用いたインクが、それぞれ提案されている。

【0007】また、従来の顔料を用いたインクの多くは主に浸透性を抑えることで、紙表面近くに色材である顔料を留めて印字品質を確保することが行われてきた。しかしながら、この種のインクは、紙種の違いによるにじみの差が大きく、あらゆる紙種に対しての適応性が低いという課題があった。また、印刷した箇所の乾燥に時間がかかり、特にカラー印刷等の多色系の印刷においては隣り合った色が色混してしまうという問題もあった。

【0008】このような課題を解決する手段として、インクの紙への浸透性を向上させるために、浸透剤の添加が提案されている。例えば、特開昭56-147861にはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用い

た例が、特開平9-11165にはエチレングリコール、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールのエーテル類を用いた例が提案されている。また米国特許第5156675号にはジエチレングリコールノブチルエーテルの添加が、米国特許第5183502号にはアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール465(日信化学製)の添加が、米国特許第5196056号にはジエチレングリコールノブチルエーテルとサーフィノール465の併用が提案されている。さらに米国特許第2083372号にはジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いることが提案されている。

【0009】従来から、顔料を用いたインクは、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を水性媒体中に分散させることで製造されているが、この場合には、顔料の分散安定性を確保しながら上記のような浸透剤を用いてインクの浸透性を向上させることは容易ではなかった。

【0010】また界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した場合は、顔料表面に分散剤が単に吸着しているだけであるため、前記の浸透剤などを用いて浸透性を向上しようとした場合においては、インクが細いノズルを通して吐出される際の強い剪断力によって顔料に吸着していた分散剤が離脱してしまい、そのため、分散性が劣化して吐出が不安定となることがある。またこのようなインクを長期間保存した場合には顔料の分散性が不安定となる傾向も見受けられることもある。この対策として、分散剤の添加量を増加する方法が考えられるが、この場合には、分散剤は顔料表面に吸着されずにインク中に溶解する確率が高まり、普通紙や再生紙に印字した際の染みの発生やノズルの周開へのインクの濡れによって吐出の不安定要因となりやすい。さらに、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて分散した顔料を用いたインクでは、普通紙や再生紙等に印字した際に、着色成分である顔料が記録媒体表面の紙繊維表面上に残りにくい傾向があるため、印刷濃度が得られず、発色も良くない傾向にある。また、一般に、初期から顔料表面に吸着されない液中に溶解している分散剤やその後の環境下で顔料から脱離した分散剤は、インクの粘度を高める傾向にあるため、インクの粘度をインクジェット用に適する範囲(1~10mPa・sの範囲)に調整するためには顔料の含有量を制限せざるを得ない。そのため、普通紙や再生紙において十分な印刷濃度が得られず、良好な発色も得ることができないために、高品位の印刷画質を実現することが難しい。また、インクをヘッドに充填した状態で長期保存した場合に、分散安定性が劣化して、インクがプリンタのノズルから吐出し難くなる場合も見受けられる場合もある。

【0011】一方、インクジェット記録方法として、例えば、特開平5-202328号公報等には、多価金属

塩溶液を記録媒体に適用した後に、少なくともひとつのカルボキシ基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている。例えば、特開平6-106735号公報等には、この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成される。この複合体の存在により、耐水性があり、かつ、カラーブリードのない高品位の画像を得ることができるとされている。また、1分子あたり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体組成物を記録媒体上に付着させた後、アニオン性染料を含有したインクで記録する方法が特開昭63-299971号公報に開示されている。

【0012】また、特開平7-145336号公報には、顔料をカチオン性のABブロックポリマーで分散した顔料インクと染料をアニオン性のABブロックポリマーで分散した顔料インクとを接触させてブリードを低減する提案がされている。特開平8-80665号公報、特開平9-20070号公報、特開平9-25442号公報には、黒色インクとカラーインクに用いられている高分子分散剤に互いに異なる極性のものを用いて黒色インクとカラーインクを接触させる方法が開示され、フェザリングの抑制や隣接する異色間の境界染みの低減と良好な発色性が得られるとある。特開平10-183046号公報には、カチオン性基をカーボンブラック表面に有する自己分散型の表面処理顔料を用いたブラックインクと、アニオン性染料のようなアニオン性物質を含むカラーインクとを組み合わせる方法が提案され、色調にじみがない良好なカラー画像が実現できるとある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の記録媒体に対して、染みやカラーブリード等がなく高い印刷濃度を有する発色性に優れた、さらには、定着性にも優れた、高品位の画像を得ることができ、しかも分散安定性、吐出安定性、保存安定性に優れたインクジェット記録方法、並びに、それに用いるインクジェット記録用インクセットの提供をその目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第1のインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第2のインク組成物とを、記録媒体上で接触させて凝集体形成する工程を含んでなるインクジェット記録方法によって、普通紙や再生紙等の記録媒体に対して、染みやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることができ、との知見を得た。また、前記第1のインク組成物の着色剤で用いる「アニオン性基を有する重合体」が「さらに架橋構造を有する重合体」であり、および/または、前記第

2のインク組成物の着色剤で用いる“カチオン性基を有する重合体”が“さらに架橋構造を有する重合体”であるインクジェット記録方法によっても、普通紙や再生紙等の記録媒体に対して、滲みやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることができる、との知見を得た。

【0015】また、本発明者は、前記第1のインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を、および/または、前記第2のインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を、さらに添加することにより、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の全ての記録媒体に対して、滲みやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位で、定着性および耐擦過性に優れた画像を得ることができる、との知見を得た。

【0016】本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。

【0017】

【発明の実施の形態】<本発明のインクジェット記録方法に係る実施態様>本発明の第1の実施態様による記録方法は、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第1のインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第2のインク組成物とを、記録媒体上で接触させて凝集体を形成する工程を含んでなるものである。この第1の実施態様による記録方法によれば、普通紙や再生紙等の記録媒体に対して、滲みやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

【0018】本発明の第2の実施態様による記録方法は、前記第1のインク組成物にさらにアニオン性ポリマー微粒子を含んでなるものである。即ち、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、アニオン性ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第1のインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第2のインク組成物とを記録媒体上で接触させて凝集体を形成する工程を含んでなるものである。この第2の実施態様による記録方法によれば、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の全ての記録媒体に対して、滲みやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位で、定着性および耐擦過性に優れた画像を得ることができる。上記本発明の第2の実施態様による記録方法では、第1のインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を添加しているが、これにかえて、第2のインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を添加することによっても、また、上記第1、第2のインク組成物の両者に“アニオン性ポリマー微粒子、カチオン性ポリマー微粒子”を添加することによっても、同様の効果が得られる。

(但し、後者の場合、着色剤と同一のイオン性を有するポリマー微粒子を添加する。)

【0019】本発明の第3の実施態様による記録方法は、前記第1のインク組成物の着色剤で用いる“アニオン性基を有する重合体”が“さらに架橋構造を有する重合体(アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体)”であり、前記第2のインク組成物の着色剤で用いる“カチオン性基を有する重合体”が“さらに架橋構造を有する重合体(カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体)”であるインクジェット記録方法である。即ち、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第1のインク組成物と、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる第2のインク組成物とを記録媒体上で接触させて凝集体を形成する工程を含んでなるものである。この第3の実施態様による記録方法によれば、普通紙や再生紙等の記録媒体に対して、滲みやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。また、着色剤の界面活性剤、グリコールエーテル類等の浸透剤に対する耐性が向上することによって、保存安定性に優れたインク組成物を得ることができるとともに、良好な運搬性を得ることができる。

【0020】上記本発明の第3の実施態様による記録方法では、両インク組成物とも“架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含むものであるが、別の態様として、一方のインク組成物に“アニオン性基なしのカチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含み、他方のインク組成物に“アニオン性基なしのカチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含むこともできる。これによっても、上記と同様の効果を有する。

【0021】本発明の第4の実施態様による記録方法は、前記第3の実施態様による記録方法において、第1のインク組成物にさらにアニオン性ポリマー微粒子を含んでなるものである。即ち、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、アニオン性ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物とを、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物とを、記録媒体上で接触させて凝集体を形成する工程を含んでなるものである。この第4の実施態様による記録方法によれば、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の全ての記録媒体に対して、滲みやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位で、定着性および耐擦過性に優れた画像を得ることができる。また、着色剤の界面活性

剤、グリコールエーテル類等の浸透剤に対する耐性が向上することによって、保存安定性に優れたインク組成物を得ることができるとともに、良好な速乾性をも得ることができ、上記本発明の第4の実施態様による記録方法では、第1のインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を添加しているが、これにかえて、第2のインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を添加することによっても、また、上記第1、第2のインク組成物の両者に“アニオン性ポリマー微粒子、カチオン性ポリマー微粒子”を添加することによっても、同様の効果が得られる。(但し、後者の場合、着色剤と同一のイオン性を有するポリマー微粒子を添加する。)

【0022】上記本発明の第4の実施態様による記録方法では、両インク組成物とも“架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含むものであるが、別の態様として、一方のインク組成物に“アニオン性基を有し、かつ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含み、他方のインク組成物に“アニオン性基を有し、かつ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含むこともでき、これによっても、上記と同様の効果を有する。

【0023】<本発明のインクジェット記録用インクセットに係る実施態様>一方、本発明の第1の実施態様によるインクセットは、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。

【0024】本発明の第2の実施態様によるインクセットは、前記カラーインク組成物にさらにアニオン性ポリマー微粒子を含んでなるものである。即ち、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、アニオン性ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。上記第2の実施態様によるインクセットでは、カラーインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を添加しているが、これにかえて、ブラックインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を添加することができ、また、上記カラーインク組成物、ブラックインク組成物の両者に“アニオン性ポリマー微粒子、カチオン性ポリマー微粒子”を添加することができる。(但し、後者の場合、着色剤と同一のイオン性を有するポリマー微粒子を添加する。)

【0025】本発明の第3の実施態様によるインクセットは、前記カラーインク組成物の着色剤で用いる“アニオン性基を有する重合体”が“さらに架橋構造を有する重合体(アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する

重合体)”であり、前記ブラックインク組成物の着色剤で用いる“カチオン性基を有する重合体”が“さらに架橋構造を有する重合体(カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体)”であるインクセットである。即ち、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなるものである。

【0026】本発明の第4の実施態様によるインクセットは、前記第3の実施態様によるインクセットにおいて、カラーインク組成物にさらにアニオン性ポリマー微粒子を含んでなるものである。即ち、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、アニオン性ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。このインクセットでは、カラーインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を添加しているが、これにかえて、ブラックインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を添加することができ、また、上記カラーインク組成物、ブラックインク組成物の両者に“アニオン性ポリマー微粒子、カチオン性ポリマー微粒子”を添加することができる。(但し、後者の場合、着色剤と同一のイオン性を有するポリマー微粒子を添加する。)

【0027】本発明の第5の実施態様によるインクセットは、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。

【0028】本発明の第6の実施態様によるインクセットは、上記第5の実施態様によるインクセットにおいて、カラーインク組成物にさらにアニオン性ポリマー微粒子を含んでなるものである。即ち、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、アニオン性ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。このインクセットでは、カラーインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を添加しているが、これにかえて、ブラックインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を添加することができ、また、上記カラーインク組成物、ブラックイン

く組成物の両者に“アニオン性ポリマー微粒子、カチオン性ポリマー微粒子”を添加することができる。(但し、後者の場合、着色剤と同一のイオン性を有するポリマー微粒子を添加する。)上記本発明の第6の実施態様によるインクセットでは、カラーインク組成物は“アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含み、ブラックインク組成物は“カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含むものであるが、別の態様として、カラーインク組成物に“アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含み、ブラックインク組成物に“カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含むインクセットとすることもできる。また、このインクセットにおいて、上記したように、“カラーインク組成物および/またはブラックインク組成物”に、“アニオン性ポリマー微粒子および/またはカチオン性ポリマー微粒子”を添加することもできる。

【0029】本発明の第7の実施態様によるインクセットは、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。

【0030】本発明の第8の実施態様によるインクセットは、上記第7の実施態様によるインクセットにおいて、カラーインク組成物にさらにカチオン性ポリマー微粒子を含んでなるものである。即ち、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、カチオン性ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。このインクセットでは、このインクセットでは、カラーインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を添加しているが、これに加えて、ブラックインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を添加することができ、また、上記カラーインク組成物、ブラックインク組成物の両者に“カチオン性ポリマー微粒子、アニオン性ポリマー微粒子”を添加することができる。(但し、後者の場合、着色剤と同一のイオン性を有するポリマー微粒子を添加する。)

【0031】本発明の第9の実施態様によるインクセットは、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなるもので

ある。

【0032】本発明の第10の実施態様によるインクセットは、上記第9の実施態様によるインクセットにおいて、カラーインク組成物にさらにカチオン性ポリマー微粒子を含んでなるものである。即ち、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、カチオン性ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。上記本発明の第10の実施態様によるインクセットでは、カラーインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を添加しているが、これに加えて、ブラックインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を添加することができ、また、上記カラーインク組成物、ブラックインク組成物の両者に“カチオン性ポリマー微粒子、アニオン性ポリマー微粒子”を添加することができる。(但し、後者の場合、着色剤と同一のイオン性を有するポリマー微粒子を添加する。)

【0033】本発明の第11の実施態様によるインクセットは、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなる。

【0034】本発明の第12の実施態様によるインクセットは、上記第11の実施態様によるインクセットにおいて、カラーインク組成物にさらにカチオン性ポリマー微粒子を含んでなるものである。即ち、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、カチオン性ポリマー微粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなるものである。上記本発明の第12の実施態様によるインクセットでは、カラーインク組成物に“カチオン性ポリマー微粒子”を添加しているが、これに加えて、ブラックインク組成物に“アニオン性ポリマー微粒子”を添加することができ、また、上記カラーインク組成物、ブラックインク組成物の両者に“カチオン性ポリマー微粒子、アニオン性ポリマー微粒子”を添加することができる。(但し、後者の場合、着色剤と同一のイオン性を有するポリマー微粒子を添加する。)

上記本発明の第12の実施態様によるインクセットでは、カラーインク組成物は“カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含み、ブラックインク組成物は“アニオン性基を有す

る重合体で色材を包含した着色剤”を含むものであるが、別の態様として、カラーインク組成物に“カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含み、ブラックインク組成物に“アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”を含むインクセットとすることもできる。また、このインクセットにおいて、上記したように、カラーインク組成物および/またはブラックインク組成物に、“カチオン性ポリマー微粒子および/またはアニオン性ポリマー微粒子”を添加することもできる。

【0035】以下に、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0036】本発明における“包含”とは、色材を重合体(ポリマー)で完全に包み込んだ状態をいう。

【0037】各態様の着色剤において、色材を包含する重合体のアニオン性基は、スルホン基、スルホン酸基、ホスホ基、カルボキシ基、カルボニル基、およびこれらの塩からなる群から選択されるものである。また、各態様の着色剤において、色材を包含する重合体のカチオン性基は、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩からなる群から選択されるものである。

【0038】前記重合体は、ビニル系重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系重合体、含氮素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、エポキシ系樹脂、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0039】アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤は、アニオン性基および重合性基を有する分散剤で色材を水に分散させた後に、水中で、少なくとも共重合性モノマーと重合開始剤の存在下で乳化重合を行うことによって得ることができる。乳化重合により上記着色剤を製造することによって、得られた着色剤は、粒子径の揃った球状となるため、インクの粘度を低粘度とすることができ、しかも、ニュートン粘性もしくはそれに近い挙動を比較的低単に得ることが可能である。

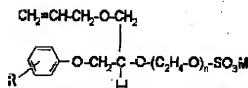
【0040】アニオン性基および重合性基を有する分散剤は、以下の合成高分子にアニオン性基と重合性基を導入したものが使用できる。合成高分子の具体例としては、ポリビニルアルコール類；ポリビニルピロリドン類；ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂；スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(α -メチルスチレン)-アクリル酸共重合体、スチレン-(α -メチルスチレン)-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチ-

レン-アクリル樹脂；スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体；酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪族ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体；とそれらの塩等が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。アニオン性基は、スルホン基、スルホン酸基、ホスホ基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボキシ基等、およびこれらの塩等が挙げられる。また、重合性基としては、ラジカル重合、重付加、重縮合等の重合反応を起こす官能基であれば良い。ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニリデン基、ビニレン基等の不飽和炭化水素基が挙げられる。重付加反応性基としては、イソシアネート基またはイソチオシアネート基とこれらの基と反応するものとして水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基等を挙げることができる。重縮合反応性基としては、縮合反応が可能な官能基であってカルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシ基を挙げることができる。本発明の好ましい態様においては、重合性基はラジカル重合性基である不飽和炭化水素基が好ましく、かかる不飽和炭化水素基は、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択するのが好ましい。

【0041】本発明の好ましい態様によれば、重合性基を有する分散剤は、重合性界面活性剤であることが好ましい。重合性界面活性剤は、分子中に疎水性基と親水性基と重合性基を有するものであって、親水性基は、スルホン基、スルホン酸基、ホスホ基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボキシ基、およびこれらの塩からなる群から選択されるアニオン性基を少なくとも有する。また、重合性基は不飽和炭化水素基であって、さらに詳しくは、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロベニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるものであることが好ましい。かかる重合性界面活性剤の具体的例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、特開昭62-104802号公報に記載されているようなアニオン性のアリル誘導体；特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロベニル誘導体；特開昭62-34947号公報、特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル誘導体；特公昭46-34898号公報、特開昭51-30284号公報に記載されている

ようなアニオン性のイタコン酸誘導体；特公昭51-4157号公報、特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のマレイン酸誘導体；特開昭62-104802号公報に記載されているようなノニオン性のアクリル誘導体；特開昭62-100502号公報に記載されているようなノニオン性のプロベニル誘導体；特開昭56-28208号公報に記載されているようなノニオン性のアクリル酸誘導体；特公昭59-12681号公報に記載されているようなノニオン性のイタコン酸誘導体；特開昭59-74102号公報に記載されているようなノニオン性のマレイン酸誘導体；等が挙げられる。

式(1)：



〔式(1)中、Rは水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。〕

【0045】上記式(1)におけるRとnとの値を適宜調整することによって、色材表面の親水性または疎水性の度合いに対応させることが可能である。式(1)で表される好ましい重合性界面活性剤は、具体的には、下記の式(ⅠⅠⅠ)～(ⅤⅠ)によって表される化合物が挙げられる。これらは、単独または二種以上の混合物として使用されてもよい。

【0046】

〔化2〕

【0042】重合性界面活性剤は、色材粒子の表面に吸着し、その後の重合条件下でも分散安定性(即ち、粒子同士の凝集を防止することができる)に優れているため、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

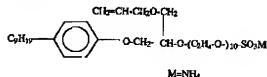
【0043】本発明において、重合性界面活性剤としては、下記の式(Ⅰ)または式(ⅠⅠ)で表される化合物が好ましい。式(Ⅰ)で表される重合性界面活性剤は、特開平5-320276号公報、特開平10-316909号公報において開示されたものである。

【0044】

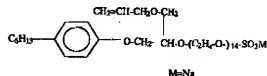
〔化1〕

式(ⅠⅠⅠ)～式(ⅤⅠ)：

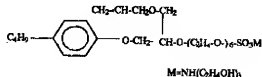
(ⅠⅠⅠ)



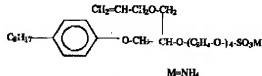
(Ⅳ)



(Ⅴ)



(ⅤⅠ)

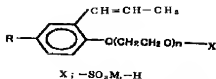


【0047】式(Ⅰ)の重合性界面活性剤は、市販品を用いることもできる。例えば、旭電化株式会社のアデカリアソープSEシリーズのSE-10Nは、RがC₉H₁₉、nが10、MがNH₄であって、式(ⅠⅠⅠ)に該

当する。SE-20Nは、SE-10Nのnが20のものである。

式(I I)

(I I)



【式(I I)中、Rは水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。】

【0049】本発明の好ましい態様においては、色材を式(I)または式(I I)で表される重合性界面活性剤と、これらの重合性界面活性剤と共重合し得るモノマーとの重合体で包含した、微小かつ安定なカプセル化粒子が用いられる。また、本発明の別の好ましい態様においては、色材を式(I)または式(I I)で表される重合性界面活性剤と、これらの重合性界面活性剤と共重合し得るモノマーと、架橋性モノマーとの重合体で包含した、微小かつ安定なカプセル化粒子が用いられる。かかる色材の微小かつ安定なカプセル化粒子は、水性媒体中において特に安定に分散する。式(I)または式(I I)で表される重合性界面活性剤は、色材粒子の表面への吸着性、ならびに、その後の重合条件下での分散安定性(すなわち、粒子同士凝集を防止することができる)に特に優れていることから、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

【0050】重合性界面活性剤は上記の市販品以外にも使用することができる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ(アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025)、アクアロンRNシリーズ(RN-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025)、ニューフロンティアシリーズ(ニューフロンティアN-177E、S-510)、旭電化株式会社のアデカアソブNEシリーズ(NE-10、NE-20、NE-30、NE-40、NE-50)などが挙げられる。

【0051】重合性界面活性剤の添加量は、色材に対して、10～150重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは20～100重量%程度の範囲である。10%以上の添加量とすることにより、インク組成物の分散安定性を向上することが可能となる。また、150%以下の添加量とすることにより、色材との未吸着な重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外にポリマーが発生することを防止できるので、その結果、インク組成物の吐出安定性を良好とすることができる。

【0052】本発明において用いられる架橋性モノマーとしては、重合性界面活性剤と共重合性の高いものであ

【0048】

【化3】

れば何れのものも用いることができる。

【0053】共重合性モノマーとしては、一般的に用いられるラジカル重合性モノマーが使用できる。例えば、スチレンおよびメチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、プロムスチレン、パークロメチルスチレン、ジヒニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、グリシジルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、カプロラクトンメタクリレート、グリシジルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサメチルアロピオネート、1-アリル-3, 4-ジメチルシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサノール、多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

【0054】式(I)で表される重合性界面活性剤は、電子供与性の高いモノマーであることから、用いるモノマーとしては電子受容性の高いモノマーが好ましい。電子受容性の高いモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、マロニトリル、フマル酸ジブチルエステルのようなフマル酸ジエステル；マレイン酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル；N-フェニルマレミドのようなマレミド類；ならびにシアン化ビニリデンなど；が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されても良い。

【0055】モノマーの添加量は、重合性界面活性剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲が好ましい。2モル比以上の添加量とすることにより、形成されるカプセル色材粒子は水性媒体中において分散安定性に優れたものとなる。また、15モル比以下の添加量とすることにより、モノマーは重合性界面活性剤によって形成された吸着層に十分溶解することができ、水に不溶性のポリマーの発生や、相対的にイオン性反発基の量が減少するのを抑制することができるので、インク組成物の分散安定性を高めることができる。

【0056】前記重合体にアニオン性基を導入するために、アニオン性基を有する共重合性モノマーを用いることが好ましい。例えば、カルボキシル基を有するアクリルモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エチルアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。スルホ酸基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、スルホエチルメタクリレート、ブチルアクリルアミドスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、等が挙げられる。ホスホ基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0057】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過リン酸カリウム、過ホウ酸ナトリウムなどの無機過酸塩の水溶性重合開始剤が用いられる。

【0058】さらに、重合体の重合度を調節する目的で、メルカプタン、ジスルフィド、ジアゾチオエーテル等の重合調整剤を使用することもできる。

【0059】また、本発明の別の態様において、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包んだ着色剤は、色材をアニオン性基および重合性基を有する分散剤で水に分散させた後に、水中で、少なくともこれらの重合性界面活性剤と共重合し得るモノマーと架橋性モノマーとともに重合開始剤の存在下で乳化重合を行うことによって得ることができる。

【0060】アニオン性基および重合性基を導入した分

散剤は、前述のものと同様のものを用いることができる。この態様においても、重合性基を有する分散剤として、重合性界面活性剤を用いることが好ましい。この重合性界面活性剤は、前記のものと同様のものを用いることができる。共重合性モノマーも、前記のものと同様のものが使用できる。

【0061】架橋性モノマーとしては、架橋反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーが好ましく、その例としては、ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマー、エポキシ基を有するモノマー、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマー等が挙げられる。ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に得ることができる。また、水酸基およびカルボキシル基を有するビニル系共重合体に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによっても製造することが可能である。エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーなどが挙げられる。1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマーとしては、例えば、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1, 3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0062】前記重合体の架橋反応性基がグリシジル基である場合は、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレンジアミン族、N-アミノエチルピペラジン、メタキシレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ポリアミド等の脂肪族アミン類；パラメンタレンジアミン、メソホロジレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の環状脂肪族アミン類；メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジアンジアミド等の芳香族アミン類；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ナジック酸無水物等の酸無水物類等が挙げられる。

【0063】前記重合体の架橋反応性基がイソシアネート基である場合は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、メルカプト基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルジコール、アルキレンオキサイド共重合ポリオール、エポキシ樹脂変成ポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、縮合系ポリエステルポリオール、ポリカーボネ

ートジオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、含リンポリオール、ハロゲン含有ポリオール等のポリオール類；ポリエーテルポリアミン、ポリテトラメチレンエーテルジアミン、アルキレンオキサイド共重合ポリアミン、エポキシ変成ポリアミン、縮合系ポリエステルポリアミン、ポリカーボネートポリアミン、アクリルポリアミン等のポリアミン類；ポリエーテルポリチオール、ポリテトラメチレンエーテルジチオール、アルキレンオキサイド共重合ポリチオール、エポキシ樹脂変成ポリチオール、ラクトン系ポリエステルポリチオール、縮合系ポリエステルポリチオール、ポリカーボネートジチオール、アクリルポリチオール、ポリブタジエンポリチオール、含リンポリチオール、ハロゲン含有ポリチオール等のポリチオール類等が挙げられる。

【0064】前記重合体の架橋反応性基が水酸基である場合は、グリシジル基、イソシアネート基から選ばれる1種以上の官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましい。

【0065】前記重合体の架橋反応性基が不飽和炭化水素基である場合は、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビリデン基、ビニル基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましく、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリアルアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、1, 3-ブチレンジグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサレンジグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレンジグリコールジアクリレート、ポリプロピレンジグリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジ(アクリロキシ)プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ヒドロキシビリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレンジグリ

コールジメタクリレート、トリエチレンジグリコールジメタクリレート、テトラエチレンジグリコールジメタクリレート、ポリエチレンジグリコールジメタクリレート、プロピレンジグリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジグリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサレンジグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルペンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレンジグリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

【0066】前記架橋性モノマーの添加量は、包含ポリマーの構成比として0.1～50重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～10重量%の範囲である。0.1重量%未満の場合は、グリコールエーテル等の浸透剤と併用した際に、長期での粘度の上昇、ノズルの目詰まり、吐出安定性不良等が起こる場合があるのが好ましくない。また、50重量%を超すと、目的の着色剤が得られにくいため好ましくない。

【0067】カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤は、カチオン性基および重合性基を有する分散剤で色材を水に分散させた後に、水中で、少なくともこれらの重合性界面活性剤と共重合し得るモノマー(共重合性モノマー)と重合開始剤の存在下で、乳化重合を行うことによって得ることができる。

【0068】カチオン性基および重合性基を有する分散剤は、以下の合成高分子にカチオン性基と重合性基を導入したものが使用できる。合成高分子の具体例としては、前述のアニオン性基と重合性基を有する合性高分子と同様のものが挙げられる。前述のアニオン性基と重合性基を有する分散剤と同様に、カチオン性基および重合性基を有する分散剤も、疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、もしくは疎水性基と

親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。カチオン性基は、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第四級アンモニウム塩等が挙げられる。また、重合性基としては、ラジカル重合、重付加、重縮合等の重合反応を起こす官能基であれば良い。その具体例は、前述のアニオン性および重合性基を有する分散剤の場合と同様のものが挙げられる。

【0069】好ましい態様によれば、重合性基を有する分散剤は、重合性界面活性剤が好ましい。用いられる重合性界面活性剤は、分子中に疎水性基と親水性基と重合性基を有するものであって、親水性基に、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第四級アンモニウム塩からなる群から選択されるカチオン性基を少なくとも有し、且つ、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択される不飽和炭化水素基を有するものであることが好ましい。このような重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公平4-65824公報に記載されているようなカチオン性のアリル酸誘導体の他、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメタクリロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩、等が挙げられる。

【0070】前述したように重合性界面活性剤は、色材粒子の表面に吸着し、その後の重合条件下でも分散安定性（即ち、粒子同士の凝集を防止することができる）に優れているため、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

【0071】重合性界面活性剤の添加量は、色材に対して、10～150重量％程度の範囲が好ましく、より好ましくは20～100重量％程度の範囲である。10％以上の添加量とすることにより、インク組成物の分散安定性を向上することが可能となる。また、150％以下の添加量とすることにより、色材との未吸着な重合性界面活性剤の発生を抑制し、そして、カプセル粒子以外にポリマーが発生することを防止できるので、その結果、インク組成物の吐出安定性を良好にすることができる。

【0072】共重合性モノマーとしては、前述のアニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤の製造において用いたものと同様に、一般的に用いられるラジカル重合性モノマーが使用できる。

【0073】前記重合体にカチオン性基を導入するためには、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第四級アンモニウムからなる群から選択されるカチオン性基を有する共重合性モノマーを用いることが好ましい。例えば、N、N'-ジメチルアクリルアミド、N、N'-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、

N'-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N'-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメタクリロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩等が挙げられる。

【0074】モノマーの添加量は、重合性界面活性剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲が好ましい。2モル比以上の添加量とすることにより、形成されるカプセル色材粒子は水性媒体中において分散安定性に優れたものとなる。また、15モル比以下の添加量とすることにより、モノマーは重合性界面活性剤吸着層に十分溶解することができ、水に不溶性のポリマーの発生や、相対的にイオン性反発基の量が減少するのを抑制することができるので、インク組成物の分散安定性を高めることができる。

【0075】重合開始剤としては、2，2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2，2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジハイドロクロライド、2，2'-アゾビス[2-(5-メルル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2，2'-アゾビス[2-(1-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2，2'-アゾビス[2-メチル-N-[1，1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2，2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、または、4，4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)の水溶性のラジカル重合開始剤の何れも使用することができる。なお、触媒の添加量は、適宜決定される。

【0076】さらに、重合体の重合度を調節する目的で、メルカプタン、ジスルフィド、ジアゾチオエーテル等の重合調整剤を使用することもできる。

【0077】また、本発明の別の態様において、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤は、カチオン性基および重合性基を有する分散剤で色材を水に分散させた後に、水中で、少なくともこれらの重合性界面活性剤と共重合し得るモノマーと架橋性モノマーとともに、重合開始剤の存在下で乳化重合を行うことによって得ることができる。

【0078】カチオン性基及び重合性基を導入した分散剤は、前記のものと同様のものを用いることができる。この態様においても、重合性基を有する分散剤として、重合性界面活性剤を用いることが好ましい。この重合性界面活性剤は、前記のものと同様に分子中に疎水性基と親水性基と重合性基を有するものであって、親水性基に、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第四級アンモニウム塩からなる群から選択されるカチオン性基を少なくとも有し、且つ、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニ

ル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択される不飽和炭化水素基を有するものを用いることができる。共重合性モノマーも前記のものと同様のものが使用できる。

【0079】架橋性モノマーとしては、架橋反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーが好ましく、架橋反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、前述のものと同様のものが使用できる。

【0080】前記架橋性モノマーの添加量は、包含ポリマーの構成比として0.1～50重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～10重量%の範囲である。0.1重量%未満の場合は、グリコールエーテル等の浸透剤と併用した際に長期での粘度の上昇、ノズルの目詰まり、吐出安定性不良等が起こるなど好ましくない。また、50重量%を超すと、目的の着色剤が得られにくいため好ましくない。

【0081】本発明において用いられる色材は、油溶性染料、あるいは、顔料である。

【0082】本発明においては、油溶性染料として、分散染料、建築染料、有機溶剤溶解染料等が用いられる。

【0083】本発明において用いられる顔料は、特に限定されず、無機顔料および有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料としては、酸化チタン、酸化鉄、フラーネスブラック、ラファブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック等が使用できる。また、有機顔料としては、アゾ顔料(アゾーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む。)、多環式顔料(フトロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサニン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラノン顔料など)、染料キレート(塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどが使用できる。

【0084】更に詳しくは、黒インクとして使用される顔料として、以下のカーボンブラックが例示される。三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF 88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA 7, MA 8, MA 100, No.2200B等が、コロンビア社製のRaven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255, Raven 700等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Rega 1660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C.I.P.

igment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow 97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow 109, C.I.Pigment Yellow 110, C.I.Pigment Yellow 114, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow 129, C.I.Pigment Yellow 138, C.I.Pigment Yellow 151, C.I.Pigment Yellow 154, C.I.Pigment Yellow 155, C.I.Pigment Yellow 180, C.I.Pigment Yellow 185等が挙げられる。マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red 48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60等が挙げられる。

【0085】ただし、これらに限定されるものではないが、ブラックインクはカーボンブラックを、シアンインクはC.I.Pigment Blue 15:3を、マゼンタインクはC.I.Pigment Red 122を、イエローインクはC.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow109, C.I.Pigment Yellow 110, C.I.Pigment Yellow 128, C.I.Pigment Yellow129, C.I.Pigment Yellow 138, C.I.Pigment Yellow 150, C.I.Pigment Yellow151, C.I.Pigment Yellow 154, C.I.Pigment Yellow 155, C.I.Pigment Yellow180, C.I.Pigment Yellow 185から選択される一種以上が好ましく用いることができる。

【0086】本発明の重合性界面活性剤とこれらの重合性界面活性剤と共重合し得るモノマーから得られる重合体で顔料を包含した着色剤の製造は、下記のようにして製造することができる。

【0087】顔料に重合性界面活性剤を固定化すること、即ち顔料のカプセル化は、顔料および重合性界面活性剤を水性有機溶媒および/または水に加えて、超音波、ボールミル、あるいはサンドグラインダー等の分散機により遠心粉碎した後に、必要に応じて粉碎処理を続けながら、その他の共重合性モノマーおよび重合開始剤を加えて、40～100℃で10～60時間重合反応させることにより行う。これによって重合体で顔料を包含したカプセル化顔料粒子を得ることができる。重合開始剤の添加量は、モノマーに対して0.1～10重量%が

好ましく、より好ましくは1〜5重量%である。より好ましくは、特開平10-316909号公報に記載されている製造法に準じて製造することができる。油性染料についても上記と同様の方法によって、重合体で油性染料を包含したカプセル化色材粒子を得ることができる。

【0088】本発明の別の態様である重合性界面活性剤と、重合性界面活性剤と共重合し得るモノマー(共重合モノマー)と、架橋性モノマーとから得られる架橋構造を有する重合体で顔料を包含した着色剤の製造は、下記のようにして製造することができる。

【0089】顔料に重合性界面活性剤を固定化することすなわち顔料のカプセル化は、顔料および重合性界面活性剤を水性有機溶媒および/または水に加えて、超音波、ボールミル、あるいはサンドグラインダー等の分散機により逆式粉砕したのちに必要に応じて粉砕処理を続けながら架橋性モノマーとその他の共重合性モノマーと重合開始剤を加えて、40〜100℃で10〜60時間重合反応させることにより行う。これによって架橋構造を有する重合体で顔料を包含したカプセル化顔料粒子を得ることができる。重合開始剤の添加量は、モノマーに対して0.1〜10重量%が好ましく、より好ましくは1〜5重量%である。より好ましくは、特開平10-316909号公報に記載されている製造法に準じて製造することができる。油性染料についても、上記と同様の方法によって、架橋構造を有する重合体で油性染料を包含したカプセル化色材粒子を得ることができる。

【0090】また、顔料に重合性基を有する高分子分散剤を固定化することすなわち顔料のカプセル化の製造法も上記の製法に準じて行うことができる。

【0091】本発明の着色剤の添加量は、0.5〜30重量%が好ましく、より好ましくは1.0〜12重量%である。0.5重量%以下の添加量では、印字濃度が確保できなくなり、30重量%以上の添加量では、インクの粘度増加や吐出安定性が悪くなる傾向にあるので適当でない。なお、着色剤の粒子径は400nm以下が好ましく、さらに好ましくは200nm以下が好ましい。

【0092】本発明に用いられるポリマー微粒子とは、ポリマー成分の微粒子である。ポリマー微粒子は、連続相を水とし、ポリマー微粒子を分散粒子とする水性分散液の形態で用いることが好ましい。このような水性分散液を「ポリマーエマルジョン」、「水系エマルジョン」、「水性エマルジョン」、「ラテックス」、「樹脂エマルジョン」、「マイクロエマルジョン」とも呼ばれることがある。

【0093】本発明においては、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤とともに使用するポリマー微粒子は、単粒子構造およびコアシェル構造のような複層構造の何れでも良く、その表面にスルホン基、スルホン酸基、カルボキシ基、カルボニル基、およびこれ

らの塩、硫酸基等のアニオン性基を有するものである。また、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤とともに使用するポリマー微粒子もまた、単粒子構造およびコアシェル構造のような複層構造の何れでも良く、その表面に第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン性基を有するものである。コアシェル構造の場合は、シェル層にこれらの官能基が存在するのが好ましい。これらの基は後記する製造方法において、モノマーの構造中に存在させてもよく、またポリマー微粒子を得た後にその表面にグラフト重合等によって付加させても良い。

【0094】本発明において、コアシェル構造とは、組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態を意味する。したがって、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の中間に、さらにもう一層以上、組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。

【0095】着色剤とポリマー微粒子のイオン性が異なると、着色剤とポリマー微粒子は凝集してしまうために同一系内では使用できない。カラークレーンとブラックインクともに、その同一系内(同一のインク)において、着色剤とイオン性が同じであるポリマー微粒子をさらに含むことは可能である。ポリマー微粒子をさらに含んだイオン性の異なるカラークレーンとブラックインクは、記録媒体上で接触した場合に、着色剤のみの場合と比べて凝集体を形成する速度が速まり、滲みやカラーブリードをより生じにくくさせるものと考えられる。

【0096】本発明において用いられるポリマー微粒子は、造膜性を有するものが好ましく用いられる。「造膜性」とは、ポリマー微粒子を水に分散させてポリマーエマルジョンの形態としたとき、このポリマーエマルジョンの連続相である水成分を蒸発させていくと、ポリマーの皮膜が形成されることを意味する。このポリマー微粒子が添加されたインク組成物は、水または水性有機溶媒がそのポリマー微粒子の周囲より除去された状態であると、ポリマーの皮膜が上記と同様にして形成される性質を有することとなる。このポリマー皮膜は、インク組成物中の着色剤を記録媒体表面に強固に定着させる役割を担う。これによって、定着性、耐擦過性に優れた画像が実現できると考えられる。

【0097】本発明のポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点は30℃以下、好ましくは25℃以下、より好ましくは20℃以下、であることが好ましい。ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点が上記の範囲であるときに室温において造膜が可能である。ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点は、ポリマーエマルジョンの水性媒体を蒸発させてポリ

マーのみとし、これを試料容器に入れ、示差定容熱量測定装置(DSC)にセットして、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱し、示差熱曲線から求める。また、本発明のポリマー微粒子を含んでなるポリマーエマルジョンの最低成膜温度は、 30°C 以下、好ましくは室温(約 25°C 以下)、より好ましくは 20°C 以下である。ポリマーエマルジョンの成膜形成が 30°C 以下で行うことができれば、印刷された記録媒体を加熱および乾燥することなく、室温(約 25°C 以下)において印刷面の成膜化が自動的に進行し、着色剤を強固に記録媒体に定着するので好ましい。最低成膜温度とは、ポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く延ばし、温度を上げていったときに透明な連続フィルムが形成される最低の温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末となる。

【0098】本発明のポリマー微粒子は、親水性部分と疎水性部分を併せ持つポリマー成分からなるものが好ましい。また、ポリマー微粒子の重量平均分子量は、5000以上であり、好ましくは10000以上である。ポリマー微粒子の重量平均分子量は、ポリマーエマルジョンの水分成分を除去した後に得られたポリマーをテトラヒドロフラン等の有機溶媒に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定する。分子量の校正は単分散ポリスチレンを使用して行う。ポリマーエマルジョンの平均粒子径は 400nm 以下が好ましく、より好ましくは $100\sim 200\text{nm}$ 、さらに好ましくは $10\sim 100\text{nm}$ である。ポリマー微粒子の平均粒子径は一般的な方法で測定されて良い。特に、レーザー散乱法によって測定された値を好ましく用いる。

【0099】本発明のポリマー微粒子の主成分としては、アクリル系共重合体、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、ポリオレフィン、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリウレタン、含ケイ素系重合体、などが挙げられる。

【0100】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を濃度10重量%で水に分散させたポリマーエマルジョンのテフロン(登録商標)板上的接触角が 70° 程度以上、より好ましくは 80° 程度以上であることが好ましい。さらに、ポリマー微粒子を濃度が3重量%となるように水に分散させたポリマーエマルジョンの表面張力が3重量%となるように水に分散させたポリマーエマルジョンの表面張力が、 $40\times 10^{-3}\text{N}/\text{m}$ (20°C)程度、好ましくは $50\times 10^{-3}\text{N}/\text{m}$ (20°C)程度以上であることが好ましい。このようなポリマー微粒子を利用することによって、インクジェット記録方法において、より飛行曲りを防止でき、良好な印刷が可能となる。

【0101】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー

微粒子は、カルボキシル基を有する不飽和ビニルモノマーに由来する構造を1~10重量%含んでなり、かつ、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性モノマーによって架橋された構造を有し、架橋性モノマーに由来する構造を0.2~4重量%含有してなるものであることが好ましい。このポリマー微粒子は、成膜性を保持しながら、インクに使用する有機溶媒、特にジエチレングリコールモノブチルエーテルやトリエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類によるポリマー成分の溶解やポリマーの膨潤等が起こらないことから、優れた耐溶媒性を示し、インク組成物がノズルプレート表面を濡らすという現象が起こり難くなり、飛行曲りがより防止でき、吐出安定性をより向上させることができる。ポリマー微粒子の重合の際に重合可能な二重結合を二個以上さらに好ましくは三個以上有する架橋性モノマー類を共重合させて三次元架橋させた架橋性ポリマーの利用により、ノズルプレート表面がインク組成物によりさらに濡れ難くなり、飛行曲りがより防止でき、吐出安定性をより向上させることができる。

【0102】本発明のポリマーエマルジョンは、水と、モノマーと、乳化剤と、重合開始剤とを混合して乳化重合を行い、その後pH調整剤を添加して所望のpHを調整することによって得ることができる。本発明においては、ポリマーエマルジョンの分散相を形成するポリマー微粒子は、上記の方法によって製造される。

【0103】モノマーとしては、一般的に用いられるラジカル重合性モノマーが使用できる。例えば、スチレンおよびメチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、プロムスチレン、パークロルメチルスチレン、ジヒニルベンゼン等のスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フエノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンチルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフル、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、グリシジルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フエノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンチルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフル、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒド

ロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、カプロラクタムメタクリレート、グリシジルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサプロピオネート、1-アリル-3, 4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサノ、多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

【0104】ポリマー微粒子にアニオン性を付与するモノマーとしては、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホ基等を有するモノマー、例えば、カルボキシル基を有するアクリルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エチルアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられ、スルホン酸基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、スルホエチルメタクリレート、ブチルアクリルアミドスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、等が挙げられ、ホスホ基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0105】ポリマー微粒子にカチオン性基を付与するモノマーとしては、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第4級アンモニウムからなる群から選択されるカチオン性基を有するモノマーが挙げられ、具体的には、N, N'-ジメチルアクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N'-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N'-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩等が挙げられる。

【0106】架橋性モノマーとしては、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、1, 3-ブチレンジリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレンジリコールジアクリレート、ポリプロピレンジリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエ

トキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、トリメチロールプロパントラリアクリレート、ペンタエリスリトールトラリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エチレンジリコールジアクリレート、ジエチレンジリコールジアクリレート、トリエチレンジリコールジアクリレート、テトラエチレンジリコールジアクリレート、ポリエチレンジリコールジアクリレート、プロピレンジリコールジアクリレート、ポリプロピレンジリコールジアクリレート、1, 3-ブチレンジリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパントラリアメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレンジリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

【0107】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過リン酸カリウム、過ホウ酸ナトリウムなどの無機過酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス〔2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕ジハイドロクロライド、2, 2'-ア

ゾビス[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]または4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)の水溶性のラジカル重合開始剤の何れも使用することができる。なお、触媒の添加量は、適宜決定される。

【0108】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインクは水溶性有機溶媒を含むことができる。その具体例としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルとセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジエチレングリコールモノ-isopropylエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-isopropylエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどが挙げられる。

【0109】また、本発明の好ましい態様によれば、前記した水溶性有機溶媒の中でも沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の利用が好ましい。沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用は、インクの保水と潤滑性をもたらす。その結果、開放状態(室温で空気に触れている状態)で放置しても、流動性と再分散性を長時間維持するインクが実現できる。さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく、高い吐出安定性が得られる。沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメ

チレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、グリセリン、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、デトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールが挙げられる。沸点が200℃以上であるものが好ましい。これらは単独または2種以上の混合物として使用されてよい。

【0110】これらの水溶性有機溶媒の含有量は、好ましくは10～50重量%程度であり、より好ましくは10～30重量%である。

【0111】本発明のインク組成物においては糖を含有することもできる。糖類の具体例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類が挙げられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グリシトール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などが挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セロースなどの自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、例えば、糖アルコール[一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す。)]のような糖類の還元糖、アルドン酸やウロン酸などの酸化糖、アミノ酸、チオ糖などが挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチール、ソルビットなどが挙げられる。

【0112】本発明の好ましい態様によれば、ブラックインクは、(A)カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるもの、もしくは、(B)カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるもので、(A)、(B)いずれにおいても、表面張力が4

5~60 mN/mの範囲にあるのが好ましい。また、カラーインクは、(C)アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるもの、もしくは、(D)アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるもので、表面張力が25~45 mN/mの範囲にあるのが好ましい。カラーインク(C)、(D)は、上記の表面張力の範囲内に調整するためにアニオン性および/またはノニオン性界面活性剤やグリコールエーテル類等をさらに添加する。具体的には、カラーインク(C)においては、アニオン性および/またはノニオン性界面活性剤を添加して上記の表面張力の範囲内に調整する。一方、カラーインク(D)においては、アニオン性および/またはノニオン性界面活性剤、もしくは、これらの界面活性剤およびグリコールエーテル類を添加して上記の表面張力の範囲内に調整する。

【0113】本発明の別の好ましい態様によれば、ブラックインクは、(E)アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるもの、もしくは、(F)アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるもので、(E)、(F)いずれにおいても、表面張力が45~60 mN/mの範囲にあるのが好ましい。また、カラーインクは、(G)カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるもの、もしくは、(H)カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるもので、表面張力が25~45 mN/mの範囲にあるのが好ましい。カラーインク(G)、(H)は、上記の表面張力の範囲内に調整するために、カチオン性および/またはノニオン性界面活性剤やグリコールエーテル類等をさらに添加する。具体的には、カラーインク(G)においては、カチオン性および/またはノニオン性界面活性剤を添加して上記の表面張力の範囲内に調整し、カラーインク(H)においては、カチオン性および/またはノニオン性界面活性剤、もしくは、これらの界面活性剤およびグリコールエーテル類を添加して上記の表面張力の範囲内に調整する。

【0114】本発明の更に別の好ましい態様によれば、前記(A)~(H)のインク(ブラックインク又はカラーインク)に、アニオン性ポリマー微粒子又はカチオン性ポリマー微粒子を添加する。但し、着色剤とイオン性が同じであるポリマー微粒子を添加する。すなわち、前記(A)~(H)のインクにおいて、アニオン性ポリマー微粒子は、“アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤、又は、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”と併用し、一

方、カチオン性ポリマー微粒子は、“カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤、又は、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤”と併用するものである。この場合においても、前記と同様、ブラックインクの表面張力が45~60 mN/mの範囲にあるのが好ましく、また、カラーインクの表面張力が25~45 mN/mの範囲にあるのが好ましい。

【0115】ブラックインクの表面張力が上記の範囲よりも低いと、顔料インクの記録媒体内部への浸透が速すぎるために、滲みやフェザリング、色濃度の低下が起こりやすい。また、カラーインクの表面張力が上記の範囲より高いと、インクの浸透速度が遅いため、カラーブリードの発生原因となりやすい。

【0116】本発明においては、上記のブラックインクとカラーインクのインクセットが好ましく用いられる。

【0117】また、本発明におけるカラーインクは、イエローインク、マゼンタインク、シアンインクのセットが好ましく用いられる。さらに好ましくは、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ライトシアンインク、ライトマゼンタインクのセットが用いられる。

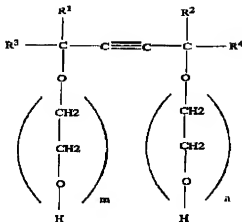
【0118】本発明のインクジェット記録用インク組成物に使用する界面活性剤は、インク組成物との相溶性のよいものが好ましく、かつ浸透性が高く安定なものが多い。界面活性剤の具体例としては、アニオン性界面活性剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など；ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレート、ポリオキシエチレンステアレートおよびアセチレングリコール等が挙げられる。これらは単独または二種以上を併用することができる。また、カチオン性界面活性剤としては、第一脂肪アミン塩、第二脂肪アミン塩、第三脂肪アミン塩、第四級アンモニウム塩が挙げられる。第四級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキル

ベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム塩、N, N'-ジアルキルモルホリニウム塩等が挙げられる。

【0119】界面活性剤の添加によってインク組成物の表面張力を制御することで、記録媒体への浸透性の調整を行い、本発明のインクセットを用いた場合に画質向上と種々の記録媒体へ印刷した際の速乾性を向上することができる。界面活性剤の添加量は、インク組成物に対して0.01~10重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0120】本発明の好ましい態様によれば、上記した界面活性剤の中で、アセチレングリコール系界面活性剤を含んでなるのが好ましい。アセチレングリコール系

(V I I)



【上記式中、 $0 \leq m + n \leq 6$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立したアルキル基である。】

【0123】上記の式(V I I)で表される化合物の中で特に好ましくは、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクテン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。上記の式(V I I)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール104、82、465またはTG(以上、Air Products and Chemicals INC. 製)、オルフィンSTG、オルフィンE1010(以上、日信化学製)が挙げられる。アセチレングリコール系界面活性剤の添加量は、上記の表面張力の範囲となるように適宜決定されるが、好ましくは、インク組成物に対して0.01~5重量%の範囲であり、より好ましくは0.1~5重量%の範囲である。

【0124】本発明のインクジェット記録用インク組成物に使用するグリコールエーテル類は、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエー

テル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。グリコールエーテル類と上記のアセチレングリコール系界面活性剤との併用は、インク溶媒成分の浸透性をさらに向上するため、本発明においては、着色剤とインク溶媒との分離を促進する極だった効果を奏し、あらゆる種類の普通紙や再生紙へ印刷した際の画質向上と速乾性を向上することができる。

【0121】本発明において用いられるアセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の式(V I I)で表される化合物が挙げられる。

【0122】

【化4】

テル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。グリコールエーテル類と上記のアセチレングリコール系界面活性剤との併用は、インク溶媒成分の浸透性をさらに向上するため、本発明においては、着色剤とインク溶媒との分離を促進する極だった効果を奏し、あらゆる種類の普通紙や再生紙へ印刷した際の画質向上と速乾性を向上することができる。グリコールエーテルの添加量は、前記した表面張力の範囲となるように適宜決定されるが、好ましくは、インク組成物に対して0.1~10重量%の範囲であって、より好ましくは0.1~5重量%の範囲である。

【0125】本発明においては、浸透性を制御する目的で、さらに炭素数が4~10の1, 2-アルキレングリコールを15重量%以下の範囲内で含んでも良い。炭素数が3以下のものは、浸透性が得られず、炭素数が10を超えると、水に溶解しにくくなるので好ましくない。添加量が15重量%を超えると、粘度増加の傾向が現れるので適当ではない。1, 2-アルキレングリコールは、具体的には、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-

ヘキサジオールであって、何れか一方を用いても良いし、併用しても良い。1, 2-ペンタンジオールは、3～15重量%の範囲で添加するのが好ましい。3重量%未満では良好な浸透性が得られない。1, 2-ヘキサジオールは、0.5～10重量%の範囲で添加するのが好ましい。0.5重量%未満では良好な浸透性が得られない。

【0126】その他、保存安定性を向上させるために、必要に応じて、インクにpH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、防霉剤、防腐剤、腐食防止剤、金属塩トラップ剤等の添加剤を添加することも可能である。

【0127】本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。特に、本発明のインク組成物は、本発明の着色剤と、水と、水溶性有機溶媒と、必要に応じてその他の添加剤とを攪拌混合することで容易に得ることができる。

【0128】本発明のインク組成物は、分散安定性、吐出安定性に優れ、また、長期にわたってノズルの目詰まりが発生せず、安定した印字が可能である。その理由を以下に示す。

【0129】顔料を分散する場合には、一般に界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤が用いられるが、これらの分散剤は、色材に吸着しているのみであることから、通常は何らかの環境要因によって分散剤が色材表面から脱離しやすい傾向にある。これに対して、本発明においては、色材を取り巻いているポリマーがより強固に色材に固着するために、色材から脱離しにくくなっているものと考えられる。さらに詳しくは、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液と、界面活性剤やジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アールキレングリコール等の浸透剤とを組み合わせて浸透性を向上したインクでは、細いノズルを通してインクが吐出される際に強い剪断力がかかると、顔料表面に吸着している分散剤が容易に脱離して分散性の劣化をもたらす、吐出が不安定となる場合がある。これに対して、本発明による着色剤を用いたインク組成物では、これらの現象は全く認められず、安定に吐出される。特に、架橋構造を有する重合体(ポリマー)で色材を包んだ状態においては、色材を取り巻いているポリマーがより強固に色材に固着していることと、ポリマーが架橋構造を有することに起因して優れた耐溶剤性を持っていることから、上記の浸透剤等を用いても、色材を取り巻いている重合体(ポリマー)が色材から脱離することもなく、また、重合体(ポリマー)自体の膨潤も起こりにくい。したがって、この状態では、長期にわたって、より優れた分散安定性が確保できる。また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用

いて顔料を分散した顔料インクで界面活性剤や浸透剤で浸透性を向上した場合には、一般に、初期から顔料表面に吸着されないで液中に溶解している分散剤やその後の環境下で顔料から脱離した分散剤がインクの粘度を高める傾向にあるため、インクの粘度をインクジェット用に適する範囲(1～10 mPa・sの範囲)に調整するためには、顔料の含有量を制限せざるを得ない。そのため、普通紙や再生紙において十分な印刷濃度が得られず、良好な発色も得ることができないために、高品位の印刷画質を実現することが難しい。これに対して、本発明による着色剤においては、色材を取り巻いているポリマーの色材からの脱離が無いため、着色剤の含有量によるインクの粘度変化が非常に少ない。したがって、インクの低粘度化が容易で、着色剤をより多く含有することができるとの利点を有する。これによって、普通紙や再生紙上で十分な印刷濃度を得ることが可能である。なお、上記の理由はあくまでも本発明の内容を説明するために用いたものであって、当該理由のみによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0130】本発明によるインクセットは、ブラックインクと複数のカラーインクとからなり、インク液滴を吐出して、記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法に好ましく用いられる。さらに詳しくは、本発明によるインクセットは、微細なノズルからインクを小滴として吐出し、文字や図形を被記録体表面に記録する方法に好ましく用いられる。インクジェット記録方式としては、電圧素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方式、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極めて近い一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方式等があるが、本発明は、これらの方式に限定されるものではない。

【0131】本発明のインクジェット記録用インクセットは、(a)アニオン性基を有する重合体で色材を包んだ着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包んだ着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるブラックインク組成物とからなるものである。上記インクセットの別の態様として、上記カラーインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子をさらに添加し、および/または、上記ブラックインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子をさらに添加するものである。

【0132】また、本発明の別の態様によるインクジェット記録用インクセットは、(b)アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包んだ着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくとも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有し、且つ、架

橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるブラックインク組成物とからなるものである。上記インクセットの別の態様として、上記カラーインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子をさらに添加し、および/または、上記ブラックインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子をさらに添加するものである。

【0133】また、本発明の別の態様によるインクジェット記録用インクセットは、(c)アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるカラーインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるブラックインク組成物とからなるものである。上記インクセットの別の態様として、上記カラーインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子をさらに添加し、および/または、上記ブラックインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子をさらに添加するものである。

【0134】また、本発明の別の態様によるインクジェット記録用インクセットは、(d)カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるブラックインク組成物とからなるものである。上記インクセットの別の態様として、上記カラーインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子をさらに添加し、および/または、上記ブラックインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子をさらに添加するものである。

【0135】また、本発明の別の態様によるインクジェット記録用インクセットは、(e)カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるブラックインク組成物とからなるものである。上記インクセットの別の態様として、上記カラーインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子をさらに添加し、および/または、上記ブラックインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子をさらに添加するものである。

【0136】また、本発明の別の態様によるインクジェット記録用インクセットは、(f)カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるカラーインク組成物と、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤と、水溶性有機溶媒と、水とを、少なくともも含んでなるブラックインク組成物とからなるものである。上記インクセットの別の態様として、上記

カラーインク組成物にカチオン性ポリマー微粒子をさらに添加し、および/または、上記ブラックインク組成物にアニオン性ポリマー微粒子をさらに添加するものである。

【0137】本発明のインクセットは、記録媒体上で本発明のインクセットのブラックインクとカラーインクが接触すると、各インクの着色剤の分散状態が瞬時に破壊されて凝集するため、滲みやフェザリングやカラーブリードがなく、OD値の高い、高品位の画像が得られる。

【0138】上記の記録方法における好ましい画像形成の方法は、表面張力が25～45 mN/mの範囲のカラーインクで画像を形成した直後に、表面張力が4.5～60 mN/mの範囲のブラックインクを使用することが好ましい。また、普通紙上のブラックインクによる文字等の印刷においては、まず、カラーインクの何れかで文字等を印字し、同一場所にブラックインクを印字することの好ましい。これによって、両インクが記録媒体上で接触すると、各インクの分散状態が瞬時に破壊されて凝集するため、フェザリング、ブリード、滲み等のない、OD値の高い、高品位の印字が得られる。

【0139】また、別の方法は、ライトシアンやライトマゼンタ等の淡色系インクに本発明のカチオン性着色剤を用い、最初に淡色系インクで画像を形成した直後に、同一場所にシアンインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインク等の濃色系インクを印字する態様がある。この場合は、濃色系インクよりも淡色系インクの表面張力が低いことが好ましい。これによって、記録媒体上で濃色系インクと淡色系インクとが接触すると、各インクの着色剤の分散状態が瞬時に破壊されて凝集するため、フェザリング、ブリード、滲み等のない、OD値の高い、高品位の印字が得られる。

【0140】本発明のインクジェット記録装置は、インク収容容器と記録ヘッドとを、連結管を介して連通する構造を有し、該記録ヘッドが、キャリッジに沿って、モーターで駆動されるタイミングベルトによって移動する機構と、プラテンとガイドが設けられてなる紙送り機構と、さらにクリーニング操作を行うための機構とからなる。本発明のインクジェット記録装置は、各インクをインク収容容器に収納し、各インク組成物が連結管を介して記録ヘッドに供給される構造で、すなわち、インク収容容器と記録ヘッドとは連結管によって連通される。ここで、収容容器は、インク組成物毎に独立した形態であれば、使用するインクの数だけ収容容器を使用してもよいし、収容容器の内部を区切って複数のインクをその区切られた部屋に収納しても構わない。記録ヘッドは、キャリッジに沿って、モーターで駆動されるタイミングベルトによって移動する。一方、記録媒体である紙等の記録媒体は、プラテンとガイドによって記録ヘッドと対面する位置に置かれる。なお、クリーニング機構として、吸引ポンプと連結された吸引キャップが設けられ、いわ

ゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物を溜めおかれる戻りインクタンクが具備される。また、インク毎に異なる記録ヘッドを用いても良いし、ひとつの記録ヘッドでノズル列毎にインク組成物を割り当ててもよい。

【0141】本発明において、好ましくは、ブラックインクとカラーインクとで記録ヘッドを独立して使用するのがよい。これは、同一記録ヘッド上で、アニオン性着色剤とカチオン性着色剤が接触して凝集することで、生成された凝集物が目詰まりの原因となるのを防ぐ目的がある。

【0142】

【実施例】本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明は、本実施例の内容に限定されるものではない。

【0143】＜着色剤の製造＞

(着色剤1) カーボンブラック(ラベンC: コロンビアカーボン株式会社製) 10gと重合性界面活性剤2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド6gとを水100g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ベンジルメタクリレート1g、ブチルメタクリレート2g、N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート1gと上記重合性界面活性剤0.1gと2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.05gと水10gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液をクエン酸二ナトリウムでpH6前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤1の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA 150(リース&ノースロップ社製)で測定した平均粒子径は120nmであった。

【0144】(着色剤2) 超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、カーボンブラック(ラベンC: コロンビアカーボン株式会社製) 50gと重合性界面活性剤メタクリル酸ジメチルアミノエチルメタクリロライド塩30gとを水800g中に加えて超音波を4時間照射して分散を行う。次いで、N, N'-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド16gとジビタベンゼン2.4gと2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩1gとをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行う。その後、クエン酸二ナトリウムでpH6前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤2の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA 150(リース&ノ

ースロップ社製)で測定した平均粒子径は110nmであった。

【0145】(着色剤3) C, I, ビグメントレッド12を100gと重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)60gとを水800g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ベンジルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート20g、ジシクロペンタニルメタクリレート2g、メタクリル酸10gと上記重合性界面活性剤1gと過硫酸カリウム0.5gと水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤3の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA 150(リース&ノースロップ社製)で測定した平均粒子径は130nmであった。

【0146】(着色剤4) 超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C, I, ビグメントブルー15:3を50gと重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)30gとを水500g中に加えて超音波を4時間照射して分散を行う。次いで、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸16gとアクリロニトリル3gと過硫酸カリウム0.5gとをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。これによって目的の着色剤の分散液の形態で得て着色剤4の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA 150(リース&ノースロップ社製)で測定した平均粒子径は115nmであった。

【0147】(着色剤5) C, I, ビグメントレッドイエロ185を100gと重合性界面活性剤SE-10N(旭電化製)60gとを水800g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル(安川製作所製)で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ベンジルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート20g、ジシクロペンタニルメタクリレート2g、メタクリル酸10gと上記重合性界面活性剤1gと過硫酸カリウム0.5gと水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤5の分散液を得

る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は120nmであった。

【0148】（着色剤6）C. I. ビグメントレッド122を100gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）60gとを水800g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ベンジルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート20g、ジシロペンタニルメタクリレート2g、メタクリル酸10gと上記重合性界面活性剤1gと過硫酸カリウム0.5gと水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤6の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は130nmであった。

【0149】（着色剤7）超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C. I. ビグメントブルー15：3を50gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）30gとを水500g中に加えて超音波を4時間照射して分散を行う。次いで、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸16gとアクリロニトリル3gとジビニルベンゼン5gと過硫酸カリウム0.5重量部とをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤7の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は140nmであった。

【0150】（着色剤8）C. I. ビグメントレッドイエロー151を100gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）60gとを水800g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ジシロペンタニルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート20g、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート2g、メタクリル酸10gと上記重合性界面活性剤1gと過硫酸カリウム0.5gと水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.

4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤8の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は110nmであった。

【0151】（着色剤9）カーボンブラック（ラーベンC：コロンビアンカーボン株式会社製）10gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）6gとを水100g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ベンジルメタクリレート1g、ブチルメタクリレート2g、メタクリル酸1gと上記重合性界面活性剤0.1gと過硫酸カリウム0.05gと水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤9の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は125nmであった。

【0152】（着色剤10）超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、カーボンブラック（ラーベンC：コロンビアンカーボン株式会社製）50gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）30gとを水800g中に加えて超音波を4時間照射して分散を行う。次いで、アクリロニトリル16gとジビニルベンゼン2.4gと過硫酸カリウム1gとをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行う。その後、水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤10の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は130nmであった。

【0153】（着色剤11）C. I. ビグメントレッド122を100gと重合性界面活性剤2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルリメチルアンモニウムクロライド60gとを水800g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ベンジルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート20g、ジシロペンタニルメタクリレート2g、N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート10gと上記重合性界面活性剤1gと2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩0.5gと水100gを混合して乳化物を調製し、これ

を滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液をクエン酸二ナトリウムでpH6前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して、濃度が1.8%である着色剤11の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リース&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は140nmであった。

【0154】（着色剤12）超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C、I、ヒグメントブルー15：3を50gと重合性界面活性剤メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジクロライド塩30gとを水500g中に加えて超音波を4時間照射して分散を行う。次いで、N、N'-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド16gとスチレン3gと2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.5gとをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液をクエン酸二ナトリウムでpH6前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。これによって目的の着色剤を分散液の形態で得て着色剤12の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リース&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は110nmであった。

【0155】（着色剤13）C、I、ヒグメントレッドイエロー185を100gと重合性界面活性剤2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド60gとを水800g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ベンジルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート20g、ジシクロペンタニルメタクリレート2g、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩10gと上記重合性界面活性剤1gと2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.5gと水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液をクエン酸二ナトリウムでpH6前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤13の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リース&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は135nmであった。

【0156】（着色剤14）C、I、ヒグメントレッド122を100gと重合性界面活性剤メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩60gとを水800g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させる。この分散液を、超

音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ベンジルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート20g、ジシクロペンタニルメタクリレート2g、N、N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート10gと上記重合性界面活性剤1gと2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.5gと水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液をクエン酸二ナトリウムでpH6前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤14の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リース&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は130nmであった。

【0157】（着色剤15）超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に、C、I、ヒグメントブルー15：3を50gと重合性界面活性剤2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド30gとを水500g中に加えて超音波を4時間照射して分散を行う。次いで、N、N'-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド16gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート3gとジビニルベンゼン5gと2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.5g重量部とをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液をクエン酸二ナトリウムでpH6前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤15の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA150（リース&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は120nmであった。

【0158】（着色剤16）C、I、ヒグメントレッドイエロー151を100gと重合性界面活性剤2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド60gとを水800g中に加えて超音波を照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させる。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入する。次いで、予め、ジシクロペンタニルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート20g、1,6-ヘキサジニオールジメタクリレート2g、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジクロライド塩10gと上記重合性界面活性剤1gと2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.5gと水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下する。滴下終了後に60℃で48時間重合反応を行う。得られた着色剤の分散液をクエン酸二ナトリウムでpH6前後に調整し、0.4μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去して着色剤16

の分散液を得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA 150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は115nmであった。

【0159】＜ポリマー微粒子の製造＞

（アニオン性ポリマー微粒子の製造）攪拌機、還流冷却器、滴下装置および温度計と窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを仕込み、窒素雰囲気中で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2gを添加した。一方、ブチルアクリレート40g、スチレン50g、アクリル酸5g、トードデシルメルカプタン0.10gとを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下する。さらに、70℃で6時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調整しフィルターで濾過して、ポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA 150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は80nmであった。

【0160】（カチオン性ポリマー微粒子の製造）攪拌機、還流冷却器、滴下装置および温度計と窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200ml、2-ヒドロキシ-3-オメタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド0.6gを仕込み、窒素雰囲気中で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩2gを添加した。一方、ブチルアクリレート20g、ベンジルメタクリレート10g、N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート5g、2-ヒドロキシ-3-オメタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド3gとを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下する。さらに、70℃で6時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調整しフィル

ターで濾過して、ポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得る。レーザードップラー方式の粒度分布測定器マイクロトラックUPA 150（リーズ&ノースロップ社製）で測定した平均粒子径は90nmであった。

【0161】以下の表1～表20の組成を有するインクは、次の操作によって調製する。予め、前記の着色剤を除いた水性媒体を調製し、これを前記の着色剤の分散液に攪拌下に徐々に滴下し、充分に攪拌し分散させて目的のインク組成物を得たものである。さらに具体的に、実施例1のブラックインクを例に説明する。15gのグリセリン、4gの2-ピロリドン、0.5gのオルフィンE1010とイオン交換水26.4gを混合溶解して、水性媒体を調製する。46.7gの着色剤1の分散液にこの水性媒体を、攪拌下に徐々に滴下して、室温(25℃近辺)で充分に攪拌し分散した後に、10wt%水酸化カリウム水溶液でpHを8～9の範囲に調整して目的のインクを得る。このときに、超音波発生器を併用することが好ましい。得られたインクは、3μmのメンブランフィルターを通過させて使用する。

【0162】なお、実施例1～4及び実施例11～14のブラックインクと実施例5～10及び実施例15～20のカラーインクのpH調整は、10wt%クエン酸ナトリウム水溶液でpHが6～7の範囲に調整した。また、実施例1～4及び実施例10～14のカラーインクと実施例5～10及び実施例15～20のブラックインクのpH調整は、10wt%水酸化カリウム水溶液でpHを8～9の範囲に調整した。

【0163】本発明に用いるインク組成物とそれらより構成されたインクセット(実施例)を表1～20に示した。

【0164】

【表1】

<実施例1:表1>

表1

		実施例1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤1	7	—	—	—
	着色剤3	—	5	—	—
	着色剤4	—	—	5	—
	着色剤5	—	—	—	5
溶剤	グリセリン	15	15	15	15
粘性増強	ターピロリン	4	3	3	3
界面活性剤	サーフイーノール405	—	1	—	—
	オルフンE1010	—	—	1	1
pH調整剤	未熟化カリウム	—	適量	適量	適量
	クエン酸二ナトリウム	適量	—	—	—
イオン交換水	イオン交換水	残量	残量	残量	残量
表面張力(mN/m)		52	42	42	42

【0165】

【表2】

<実施例2-1:表2>

表2

		実施例2-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤2	7	—	—	—
	着色剤6	—	5	—	—
	着色剤7	—	—	5	—
	着色剤8	—	—	—	5
溶剤	グリセリン	15	15	15	15
粘性増強	ターピロリン	4	4	4	—
	1,3-ジメチル-2-スルホプロピルジメチルアミン	—	—	—	4
増滑剤	トリエチレンジクロールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	サurfイーノール405	—	2	—	1
	オルフンE1010	0.2	—	2	1
	アークド12-03(第4級アンモニウム塩)	—	—	—	—
	カチオン性界面活性剤:ライオン(株)製	—	—	—	—
pH調整剤	未熟化カリウム	—	適量	適量	適量
	クエン酸二ナトリウム	適量	—	—	—
イオン交換水	イオン交換水	残量	残量	残量	残量
表面張力(mN/m)		49	38	38	38

【0166】<実施例2-2, 実施例2-3>実施例2-2は、前記実施例2-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例2-3は、実施例2-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例2-1と同じである。

【0167】
【表3】

表3

		実施例3-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
原料	着色剤2	7	—	—	—
	着色剤5	—	8	—	—
	着色剤7	—	—	8	—
	着色剤8	—	—	—	8
溶剤	グリセリン	15	16	15	15
粘性増強	2-ピロリドン	4	4	4	—
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	4
浸透剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	サーフィノール465	—	2	—	1
	オルフィンE1010	—	—	7	1
	アークード12-33(第4種アンモニウム塩系) カチオン性界面活性剤・ライオン(株)製	0.2	—	—	—
pH調整剤	水酸化カリウム	—	微量	微量	微量
	クエン酸二ナトリウム	微量	—	—	—
イオン交換水	イオン交換水	微量	微量	微量	微量
濃度(%)		40	56	38	38

【0168】<実施例3-2, 実施例3-3>実施例3-2は、前記実施例3-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例3-3は、実施例3-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例3-1と同じである。

【0169】
【表4】

<実施例4-1:表4>

表4

		実施例4-1			
		マゼンタインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	黄色系1	7	—	—	—
	黄色系8	—	8	—	—
	青色系7	—	—	6	—
	青色系8	—	—	—	8
潤滑剤	グリセリン	15	15	15	15
粘性増強	2-ヒドロリン	4	4	4	—
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	4
浸透剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	サーフィノール465	—	2	—	1
	オルフィンE1010	—	—	2	1
pH調整剤	水酸化カリウム	—	適量	適量	適量
	クエン酸二ナトリウム	適量	—	—	—
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
表面張力(mN/m)		52	38	34	38

【0170】<実施例4-2, 実施例4-3>実施例4-2は、前記実施例4-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例4-3は、実施例4-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエ

ーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例4-1と同じである。

【0171】

【表5】

<実施例5:表5>

表5

		実施例5			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤9	1	—	—	—
	着色剤11	—	5	—	—
	着色剤12	—	—	5	—
	着色剤13	—	—	—	5
潤滑剤	グリセリン	15	15	15	15
増粘増粘	スーピロリドン	4	3	3	3
界面活性剤	サーフィニール405	—	1	—	—
	オルフィンE1010	—	—	1	1
pH調整剤	水酸化ナトリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
粘着強度(mN/m)		52	42	42	42

【0172】

【表6】

<実施例6:表6>

表6

		実施例6			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤9	7	—	—	—
	着色剤11	—	5	—	—
	着色剤12	—	—	5	—
	着色剤13	—	—	—	5
潤滑剤	グリセリン	15	15	15	15
増粘増粘	スーピロリドン	1	3	3	3
界面活性剤	アークド12-33(第4級アンモニウム塩系カチオン性界面活性剤:ライオン(株)製)	—	1	1	1
pH調整剤	水酸化ナトリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
粘着強度(mN/m)		52	42	42	42

【0173】

【表7】

<実施例7-1:表7>

表7

		実施例7-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤10	7	—	—	—
	着色剤14	—	8	—	—
	着色剤10	—	—	8	—
	着色剤16	—	—	—	8
潤滑剤	グリセリン	15	15	15	15
親水性増進剤	2-ピロリドン	4	4	4	—
	1, 2-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	4
浸透剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
溶解性剤	サフイノール405	6.2	2	—	1
	オルフィン11010	—	—	2	1
pH調整剤	水酸化カリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
表面張力(mN/m)		40	36	36	38

【0174】<実施例7-2, 実施例7-3>実施例7-2は、前記実施例7-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例7-3は、実施例7-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエ

ーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例7-1と同じである。

【0175】

【表8】

<実施例 8 : 表 8 >

表 8

		実施例 8-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
染料	着色剤 10	7	—	—	—
	着色剤 14	—	8	—	—
	着色剤 15	—	—	8	—
	着色剤 16	—	—	—	8
阻層剤	グリヤニン	15	15	15	15
増粘増量	エーピロリドン	4	4	4	—
	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	4
浸透剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	サーフィノール 465	0.2	—	—	—
	オルフィン E1010	—	—	—	—
	アーカド 12-33 (第 4 級アンモニウム塩系 カチオン性界面活性剤; ライオン (株) 製)	—	2	2	2
pH 調整剤	水酸化カリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
実質濃度 (g/mL/cm)		60	36	30	36

【0176】<実施例 8-2, 実施例 8-3>実施例 8-2 は、前記実施例 8-1 の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ、シアン、イエローの各インクに 3 重量%) を用いた例であり、実施例 8-3 は、実施例 8-1 の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエ

ーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ、シアン、イエローの各インクに 3 重量%) を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例 8-1 と同じである。

【0177】

【表 9】

<実施例 9-1: 表 9>

表 9

		実施例 9-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤 9	7	—	—	—
	着色剤 14	—	8	—	—
	着色剤 15	—	—	5	—
	着色剤 16	—	—	—	8
潤滑剤	グリセリン	15	15	15	15
活性増強	2-ピロリドン	4	4	4	—
	1, 2-ヘキサジオール	—	—	—	4
浸透剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	サーフイノール 485	—	2	—	1
	オルメリン 1010	—	—	2	1
pH調整剤	水酸化カリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
表面電圧(mV/cm)		52	38	38	35

【0178】<実施例 9-2, 実施例 9-3>実施例 9-2 は、前記実施例 9-1 の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに 3 重量%)を用いた例であり、実施例 9-3 は、実施例 9-1 の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエ

ーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに 3 重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例 9-1 と同じである。

【0179】

【表 10】

<実施例10-1:表10>

表10

		実施例10-1			
		ナックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤9	7	—	—	—
	着色剤14	—	8	—	—
	着色剤15	—	—	8	—
	着色剤16	—	—	—	8
溶剤	グリセリン	15	15	15	15
増粘増感	2-ピロリドン	4	4	4	—
	1,3-ビス(2-メチル-2-イミダゾリジノン)	—	—	—	4
浸透剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	アークド12-33(34重アンモニウム塩系 カチオン性非活性剤:ライオン(株)製)	—	2	2	2
pH調整剤	水酸化ナトリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
表面張力(mN/m)		32	38	38	36

【0180】<実施例10-2, 実施例10-3>実施例10-2は、前記実施例10-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例10-3は、実施例10-1の浸透剤「トリエチレングリコールモ

ノブチルエーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例10-1と同じである。

【0181】

【表11】

<実施例 11-1: 表 11>

		実施例 11-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤 1	?	—	—	—
	着色剤 3	—	5	—	—
	着色剤 4	—	—	5	—
	着色剤 5	—	—	—	5
ポリマー-凝集	アニオン性ポリマー-凝集剤	—	3	3	3
	カチオン性ポリマー-凝集剤	3	—	—	—
溶解剤	グリセリン	15	15	15	15
増粘剤	2-ビピリドン	4	3	3	3
界面活性剤	サーフィノール 465	—	1	—	—
	オルフィン 1010	—	—	1	1
pH調整剤	水酸化ナトリウム	—	適量	適量	適量
	クエン酸二ナトリウム	適量	—	—	—
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
	密度測定(mN/m)	51	42	42	42

【0182】<実施例 11-2>実施例 11-2は、前記実施例 11-1に、更に、糖として「マルチトール」を添加した例である(添加量：マゼンタ、シアン、イエローの

各インクに3重量%)。

【0183】

【表 12】

<実施例 12-1: 表 12>

		実施例 12-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤2	7	—	—	—
	着色剤6	—	8	—	—
	着色剤7	—	—	8	—
	着色剤8	—	—	—	8
ポリマー-樹脂	アニオン性ポリマー-樹脂	—	3	3	3
	カチオン性ポリマー-樹脂	3	—	—	—
溶剤	グリセリン	15	15	15	15
顔料分散	2-ピロリドン	4	4	4	—
	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	4
浸透剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	サーフニール485	—	2	—	1
	オルフィンE1010	0.2	—	2	1
	アーク-ド12-03(第4級アンモニウム塩基)	—	—	—	—
	カチオン性界面活性剤(ラウリン(特)系)	—	—	—	—
pH調整剤	水酸化カリウム	—	適量	適量	適量
	クエン酸二ナトリウム	適量	—	—	—
イオン交換水	イオン交換水	質量	質量	質量	質量
浸透性力(mN/m)		45	38	38	38

【0184】<実施例 12-2, 実施例 12-3, 実施例 12-4>実施例 12-2は、前記実施例 12-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例 12-3は、実施例 12-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエ

ローの各インクに3重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例 12-1と同じである。また、実施例 12-4は、前記実施例 12-1に更に、糖として「マルチトール」を添加した例である。(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)

【0185】

【表 13】

<実施例13-1:表13>

		実施例 13-1			
		ブラッディンク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
染料	着色剤2	7	—	—	—
	着色剤6	—	8	—	—
	着色剤7	—	—	8	—
	着色剤8	—	—	—	8
ポリマー樹脂	アニオン性ポリマー樹脂	—	3	3	3
	カチオン性ポリマー樹脂	3	—	—	—
重合剤	グリセリン	15	15	15	15
増粘増感	2-ピロリドン	4	4	4	—
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	4
溶剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
増感増色剤	サーフイール465	—	2	—	1
	オルフィン1010	—	—	2	1
	アークド12-33(第4級アンモニウム塩系)	0.2	—	—	—
	カチオン性界面活性剤(クイオン(株)製)	—	—	—	—
pH調整剤	水酸化カリウム	—	適量	適量	適量
	クエン酸二ナトリウム	適量	—	—	—
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
濃縮率(mL/m)		40	30	30	30

【0186】<実施例13-2, 実施例13-3, 実施例13-4>実施例13-2は、前記実施例13-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例13-3は、実施例13-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエ

ローの各インクに3重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例13-1と同じである。また、実施例13-4は、前記実施例13-1に更に、糖として「マルチトル」を添加した例である。(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)

【0187】

【表14】

<実施例 14-1 : 表 14>

		実施例 14-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアニンインク	イエローインク
顔料	青色剤 1	7	—	—	—
	青色剤 6	—	8	—	—
	青色剤 7	—	—	8	—
	青色剤 8	—	—	—	8
ポリマー-樹脂	アニオン性ポリマー-樹脂粒子	—	8	3	3
	カチオン性ポリマー-樹脂粒子	3	—	—	—
湿潤剤	グリセリン	15	15	15	15
粘性増強	2-ヒドロキシ	4	4	4	—
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン	—	—	—	4
潤滑剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	9	3	3
界面活性剤	サーフィンール 465	—	2	—	1
	オルフィン E1010	—	—	2	1
pH調整剤	水酸化カリウム	—	微量	微量	微量
	クエン酸二ナトリウム	微量	—	—	—
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
要液粘度(mN/cm)		52	31	38	19

【0188】<実施例 14-2, 実施例 14-3, 実施例 14-4>実施例 14-2は、前記実施例 14-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに 3 重量%)を用いた例であり、実施例 14-3は、実施例 14-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエ

ローの各インクに 3 重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例 14-1と同じである。また、実施例 14-4は、前記実施例 14-1に更に、糖として「マルチオール」を添加した例である。(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに 3 重量%)

【0189】

【表 15】

<実施例15-1:表15>

		実施例 15-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤0	7	—	—	—
	着色剤11	—	5	—	—
	着色剤12	—	—	5	—
	着色剤13	—	—	—	5
ポリマー微粒子	アニオン性ポリマー微粒子	3	—	—	—
	カチオン性ポリマー微粒子	—	3	3	3
増粘剤	グリセリン	15	15	15	15
着色剤	2-ピロリドン	4	3	3	3
界面活性剤	サーフイーノール486	—	1	—	—
	オルマインE1010	—	—	1	1
pH調整剤	水酸化カリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	残量	残量	残量	残量
	表面張力(mN/m)	62	42	42	42

【0190】<実施例15-2>実施例15-2は、前記実施例15-1に、更に、糖として「マルチトール」を添加した例である(添加量：マゼンタ、シアン、イエローの

各インクに3重量%)。

【0191】

【表16】

<実施例16-1:表16>

		実施例 16-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤0	7	—	—	—
	着色剤11	—	5	—	—
	着色剤12	—	—	5	—
	着色剤13	—	—	—	5
ポリマー微粒子	アニオン性ポリマー微粒子	3	—	—	—
	カチオン性ポリマー微粒子	—	3	3	3
増粘剤	グリセリン	15	15	15	15
着色剤	2-ピロリドン	4	3	3	3
界面活性剤	アークド1E-3R(直4級アンモニウム塩系)	—	1	1	1
	カチオン性界面活性剤：ラウリン(塩)類	—	—	—	—
pH調整剤	水酸化カリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	残量	残量	残量	残量
	表面張力(mN/m)	52	42	42	42

【0192】<実施例16-2>実施例16-2は、前記実施例16-1に、更に、糖として「マルチトール」を添加

した例である(添加量：マゼンタ、シアン、イエローの各インクに3重量%)。

【0193】

【表17】

<実施例17-1:表17>

		実施例 17-1			
		マゼンタインク	マゼンタインク	マゼンタインク	イエローインク
顔料	着色剤10	7	—	—	—
	着色剤14	—	8	—	—
	着色剤16	—	—	8	—
	着色剤18	—	—	—	8
ポリマー分散子	アニオン性ポリマー分散子	3	—	—	—
	カチオン性ポリマー分散子	—	8	3	0
溶解剤	グリセリン	15	15	15	15
粘度調整剤	2-ピロリドン	4	4	4	—
	1,2-ジメチル-2-イソプロピルピロリドン	—	—	—	4
顔料剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	サーフエーテル403	0.2	2	—	1
	オルファンT1010	—	—	2	1
pH調整剤	炭酸水素ナトリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
総固形分(mg/ml)		49	38	38	38

【0194】<実施例17-2, 実施例17-3, 実施例17-4>実施例17-2は、前記実施例17-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例17-3は、実施例17-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエ

ローの各インクに3重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例17-1と同じである。また、実施例17-4は、前記実施例17-1に更に、糖として「マルチトール」を添加した例である。(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)

【0195】

【表18】

<実施例18-1:表18>

		実施例 18-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	青色系10	7	—	—	—
	青色系14	—	8	—	—
	青色系16	—	—	8	—
	青色系18	—	—	—	8
ポリマー浸透剤	アニオン性ポリマー-炭酸ナ	3	—	—	—
	カチオン性ポリマー-炭酸ナ	—	3	3	3
潤滑剤	グリセリン	15	15	15	15
慣性増感	2-ピロリドン	4	4	4	—
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	4
発泡剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
界面活性剤	サーファノール485	0.2	—	—	—
	オルメリンC1010	—	—	—	—
	アーカード12-33(第4級アンモニウム塩)	—	2	2	2
	カチオン性界面活性剤: トイオン(株)製	—	—	—	—
pH調整剤	水酸化カリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
	数値単位(g/ml)	48	33	30	38

【0196】<実施例18-2、実施例18-3、実施例18-4>実施例18-2は、前記実施例18-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ、シアン、イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例18-3は、実施例18-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ、シアン、イエ

ローの各インクに3重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例18-1と同じである。また、実施例18-4は、前記実施例18-1に更に、増感として「マルチトル」を添加した例である。(添加量: マゼンタ、シアン、イエローの各インクに3重量%)

【0197】

【表19】

<実施例19-1:表19>

		実施例 19-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	着色剤9	7	—	—	—
	着色剤14	—	8	—	—
	着色剤18	—	—	6	—
	着色剤10	—	—	—	8
ポリマー選別子	アニオン性ポリマー-炭酸塩	9	—	—	—
	カチオン性ポリマー-炭酸塩	—	9	9	9
湿潤剤	グリセリン	15	15	15	15
顔料増感	スーペロリドン	4	4	4	—
	1,3-ビス(4-ヒドロキシ-2-ナフチル)プロパン	—	—	—	4
清濁剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
浮遊剤代替	サーフイノール405	—	2	—	1
	オルフィンE1010	—	—	2	1
pH調整剤	水酸化ナトリウム	適量	—	—	—
	クエン酸二ナトリウム	—	適量	適量	適量
イオン交換水	イオン交換水	総量	総量	総量	総量
	総固形分(gm/g/ml)	52	35	36	36

【0198】<実施例19-2, 実施例19-3, 実施例19-4>実施例19-2は、前記実施例19-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例19-3は、実施例19-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエ

ローの各インクに3重量%)を添加した例である。いずれの例も、浸透剤以外は前記実施例19-1と同じである。また、実施例19-4は、前記実施例19-1に更に、糖として「マルチトール」を添加した例である。(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)

【0199】

【表20】

<実施例20-1:表20>

		実施例 20-1			
		ブラックインク	マゼンタインク	シアンインク	イエローインク
顔料	黒色剤①	7	—	—	—
	青色剤①4	—	8	—	—
	黄色剤①5	—	—	4	—
	赤色剤①6	—	—	—	6
ポリマー樹脂粒子	フニオン性ポリマー樹脂粒子	3	—	—	—
	非フニオン性ポリマー樹脂粒子	—	3	3	3
溶媒剤	グリセリン	15	15	15	15
増粘剤	2-ゼロロリン	4	4	4	—
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	4
清濁剤	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	—	3	3	3
分散性剤	アークド12-82(第4級アンモニウム塩系)	—	2	2	2
pH調整剤	カルボキシ界面活性剤「フイオン(酸)系」	—	—	—	—
	水酸化カリウム	適量	—	—	—
イオン交換水	クエン酸・ナトリウム	—	適量	適量	適量
	イオン交換水	適量	適量	適量	適量
表面張力(mN/m)		32	38	36	36

【0200】<実施例20-2, 実施例20-3, 実施例20-4> 実施例20-2は、前記実施例20-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に代えて「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を用いた例であり、実施例20-3は、実施例20-1の浸透剤「トリエチレングリコールモノブチルエーテル」に更に「1, 2-ヘキサジオール」(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)を添加した例である。(添加量: マゼンタ, シアン, イエローの各インクに3重量%)

【0201】なお、表1~20中の数値は、いずれも“重量%”を示す。また、各インクの表面張力は、自動表面張力計CBVP-Z型(協和界面科学株式会社製)で測定し、表1~20中に表示した。

【0202】<比較例1>以下のブラックインク、マゼンタインク、シアンインク、イエローインクからなるインクセットを比較例1とする。

【0203】(ブラックインク) カーボンブラック(ラーベンC: コロンビアンカーボン株式会社製) 7重量%とスチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩(分子量7000、ポリマー成分38%) 1.4重量%と、

イオン交換水15重量%とを、サンドミル中で混合し、2時間分散処理する。予め、グリセリン10重量%とエチレングリコール8重量%とトリエタノールアミン0.9重量%とイオン交換水を残量分加えてインク溶媒を調製しておく。これを、前記の調製した分散液に攪拌下に徐々に滴下し、常温で充分に攪拌する。これを、1μmのメンブランフィルターを通過させて、インク組成物を得る。

【0204】(マゼンタインク) C. I. ピグメントレッド122を8重量%とスチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩(分子量7000、ポリマー成分38%) 1.6重量%と、イオン交換水15重量%とを、サンドミル中で混合し、2時間分散処理する。予め、グリセリン10重量%、エチレングリコール8重量%、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロピルピロリジンN-イオン界面活性剤ノイゲンE A160(第一工業製薬製) 1重量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル5重量%、水酸化カリウム0.1重量%とイオン交換水を残量分加えてインク溶媒を調製しておく。これを、前記の調製した分散液に攪拌下に徐々に滴下し、常温で充分に攪拌する。これを、1μmのメンブランフィルターを通過させて、インク組成物を得る。

【0205】(シアンインク、イエローインク) 同様に、シアンインク(顔料: C. I. ピグメントブルー15:3)及びイエローインク(顔料: C. I. ピグメ

ントイエロー151)を調製する。

【0206】【インク評価試験】前記実施例1～10、比較例1の各インクについて、次の評価試験(評価1～5)を行った。インク組成物の液滴を吐出して、該液滴を記録媒体に付着させて記録物を得るインクジェット記録方法によって得られた印刷物の評価を行った。具体的には、インクジェットプリンタPM-760C(セイコーエプソン株式会社製)に実施例1～10、比較例1のインクセットを装填し、720dpi×720dpiで、以下に示す印刷用紙(普通紙)に印刷を行った。
Xerox P(ゼロックス株式会社)
Ricopy 6200(リコー株式会社)
Xerox 4024(ゼロックス株式会社)
Neenah Bond(キンバリークラーク株式会社)
Xerox R(ゼロックス株式会社:再生紙)
【0207】<評価1:印字品質(滲み)>インクジェットプリンタPM-760Cに実施例1～10、比較例1のインクセットを装填し、上記の印刷用紙(普通紙)にイエローインクを付着させた後、その上にブラックインクを付着させて、文字(英文字24文字)を印刷し、文字の滲みの程度を下記の基準で評価した。マゼンタインクおよびシアンインクについても同様の方法で行った。

A: 滲みの発生個数が240個未満である。

B: 滲みの発生個数が240以上500個未満である。

C: 滲みの発生個数が500個以上である。

その評価結果を表21に示す。

【0208】<評価2:カラーブリード>インクジェットプリンタPM-760Cで、前記の印刷用紙に100% dutyで、カラーインク(シアンインク、マゼンタインク、イエローインク)で印刷すると同時にブラックインクで文字を印刷し、文字の境界部分での不均一な色の混じりの有無を下記の基準で評価した。

A: 色の混じりがなく境界が鮮明である。

B: ひげ状に色の混じりが発生。

C: 文字の輪郭がわからないほど色の混じりが発生。

その評価結果を表21に示す。

【0209】<評価3:OD値>評価1と同様の方法で、前記の印刷用紙(普通紙)にイエローインクを付着させた後、その上にブラックインクを付着させてベタ印字を行い、ベタ部の反射OD値をマクベス濃度計PCM II(マクベス社製)で測定し、下記の基準で評価した。

A: OD値が1.4以上

B: OD値が1.2以上1.4未満

C: OD値が1.2未満

その評価結果を表21に示す。

【0210】

【表21】

	評価1 印字品質 (滲み)	評価2 カラーブリード	評価3 OD値
実施例1	A	A	A
実施例2-1	A	A	A
2-2	A	A	A
2-3	A	A	A
実施例3-1	A	A	A
3-2	A	A	A
3-3	A	A	A
実施例4-1	A	A	A
4-2	A	A	A
4-3	A	A	A
実施例5	A	A	A
実施例6	A	A	A
実施例7-1	A	A	A
7-2	A	A	A
7-3	A	A	A
実施例8-1	A	A	A
8-2	A	A	A
8-3	A	A	A
実施例9-1	A	A	A
9-2	A	A	A
9-3	A	A	A
実施例10-1	A	A	A
10-2	A	A	A
10-3	A	A	A
比較例1	C	C	C

【0211】<評価4：吐出安定性>実施例1～10，比較例1の各インクについて、インクジェットプリンタPM-760C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、Xerox P紙に連続で英数字の印刷を行い、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

A：1000枚印字後もドット抜けやインク着弾位置ずれ等がない。

B：100枚印字後にドット抜けやインク着弾位置ずれ等がない。

C：100枚印字までにドット抜けやインク着弾位置ずれ等の発生が見られる。その評価結果を表22，表23に示す。

【0212】<評価5：分散安定性>実施例1～10，比較例1の各インクを、円筒型ガラス管（沈降管）に入れ、密栓をして60℃で2週間放置して、顔料の沈降の発生状況を調べた。また、同時に各インクをガラス製サンプル瓶に入れ、密栓をして上記と同条件で放置して、粘度変化を調べた。得られた結果を下記の基準で評価した。

A：粘度変化がなく、顔料の沈降も見られない。

B：顔料の沈降は見られないが、粘度が上昇している。

C：顔料が沈降している。

その評価結果を表22，表23に示す。

【0213】

【表22】

		評価4 吐出安定性	評価5 分散安定性
実施例1	ブラックインク	A	A
	マゼンタインク	A	A
	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
実施例2-1	ブラックインク	A	A
" 2-2	マゼンタインク	A	A
" 2-3	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
実施例3-1	ブラックインク	A	A
" 3-2	マゼンタインク	A	A
" 3-3	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
実施例4-1	ブラックインク	A	A
" 4-2	マゼンタインク	A	A
" 4-3	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
実施例5	ブラックインク	A	A
	マゼンタインク	A	A
	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
実施例6	ブラックインク	A	A
	マゼンタインク	A	A
	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A

【0214】

【表23】

		評価4 吐出安定性	評価5 分散安定性
実施例7-1	ブラックインク	A	A
	マゼンタインク	A	A
	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
実施例8-1	ブラックインク	A	A
" 8-2	マゼンタインク	A	A
" 8-3	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
実施例9-1	ブラックインク	A	A
" 9-2	マゼンタインク	A	A
" 9-3	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
実施例10-1	ブラックインク	A	A
" 10-2	マゼンタインク	A	A
" 10-3	シアニンインク	A	A
	イエローインク	A	A
比較例1	ブラックインク	C	C
	マゼンタインク	C	C
	シアニンインク	C	C
	イエローインク	C	C

【0215】前記実施例11～20、比較例1の各インクについて、前記と同じ試験法による“評価1：印字品

質(しみ)、評価2:カラーブリード、評価3:OD値の評価試験”を行った。また、次に示す耐擦性試験を行った。それらの評価結果を表24に示す。

【0216】<評価6:耐擦性>前記評価1の方法で印字した印刷物を24時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2(商標)を用いて、印刷文字を第4.9×10⁵ N/m²で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、以下のよう

A:3回擦っても全く汚れが生じない。

B:2回の擦りまでは汚れの発生しないが、3回目では汚れの発生する用紙がある。

C:1回の擦りでは汚れの発生がないが、2回目の擦りで汚れの発生する用紙がある。

D:1回の擦りで汚れの発生する用紙がある。

【0217】

【表24】

	評価1 印字品質(しみ)	評価2 カラーブリード	評価3 OD値	評価6 耐擦性
実施例11-1	A	A	A	A
// 11-2	A	A	A	A
実施例12-1	A	A	A	A
// 12-2	A	A	A	A
// 12-3	A	A	A	A
// 12-4	A	A	A	A
実施例13-1	A	A	A	A
// 13-2	A	A	A	A
// 13-3	A	A	A	A
// 13-4	A	A	A	A
実施例14-1	A	A	A	A
// 14-2	A	A	A	A
// 14-3	A	A	A	A
// 14-4	A	A	A	A
実施例15-1	A	A	A	A
// 15-2	A	A	A	A
実施例16-1	A	A	A	A
// 16-2	A	A	A	A
実施例17-1	A	A	A	A
// 17-2	A	A	A	A
// 17-3	A	A	A	A
// 17-4	A	A	A	A
実施例18-1	A	A	A	A
// 18-2	A	A	A	A
// 18-3	A	A	A	A
// 18-4	A	A	A	A
実施例19-1	A	A	A	A
// 19-2	A	A	A	A
// 19-3	A	A	A	A
// 19-4	A	A	A	A
実施例20-1	A	A	A	A
// 20-2	A	A	A	A
// 20-3	A	A	A	A
// 20-4	A	A	A	A
比較例1	C	C	C	C

【0218】

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり、アニオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤(または、アニオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤)と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物と、カチオン性基を有する重合体で色材を包含した着色剤(または、カチオン性基を有し、且つ、架橋構造を有する重合体で色材を包含した着色剤)と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物とからなることを特徴

とし、これにより、普通紙や再生紙等の記録媒体に対して、しみやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

【0219】また、本発明は、前記インク組成物にさらに、ポリマー微粒子(アニオン性ポリマー微粒子、カチオン性微粒子)を添加することの特徴とし、これにより、普通紙や再生紙のみならず、コート紙等の全ての記録媒体に対して、しみやカラーブリード等がなく、高い印刷濃度を有する発色性に優れた高品位で、定着性および耐擦過性に優れた画像を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA05 FC01 FC02
2H086 BA02 BA53 BA55 BA56 BA59
BA60
4J039 AD03 AD06 AD10 AD21 AD23
AE03 AE04 AE05 AE06 AE07
AE08 AE09 AE11 AE13 AF03
BA12 BC09 BC13 BE01 BE07
BE12 BE22 BE26 BE28 CA06
EA15 EA16 EA17 EA19 EA43
EA44 EA47 EA48 GA24